UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

APPLICATIONS ANALYTIQUES DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A IMPULSIONS BASSE RESOLUTION

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

BIJAN ASLAN

ingénieur-chimiste EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546809_0023

UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

PPLICATIONS ANALYTIQUES DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A IMPULSIONS BASSE RESOLUTION

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

BIJAN ASLAN

ingénieur-chimiste EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1975

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM les Professeurs André MERBACH, directeur de thèse, Georges BRUNISHOLZ, expert, et Pierre FESCHOTTE, président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

Monsieur Bijan ASLAN, ingénieur-chimiste diplômé de l'EPFL

intitulée "Applications analytiques de la résonance magnétique nucléaire à impulsions basse résolution"

Lausanne, le 24 juin 1975

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Prof. Pierre FESCHOTTE

J'exprime à mon directeur de thèse

Monsieur le Professeur
André MERBACH

toute ma reconnaissance pour l'esprit avec lequel il a dirigé mes recherches et la confiance qu'il a bien voulu me témoigner.

Je remercie Monsieur le Professeur Georges BRUNISHOLZ, directeur de l'Institut de Chimie minérale et analytique, pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION	9
2	RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A IMPULSIONS BASSE RESOLUTION	12
2.1	Introduction	12
2.2	La précession nucléaire	13
2.3	La résonance magnétique nucléaire	16
2.4	Les méthodes à impulsions	17
2.4.1	Description des phénomènes dans le trièdre tournant	17
2.4.2	Les différentes méthodes	20
2.5	Applications en chimie analytique	26
3	DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRE PAR RMN A IMPULSIONS	29
3.1	Introduction et principe	29

3.2	Résultats et discussions	33
3.2.1	Mesures avec écoulement continu	33
3.2.2	Mesures avec écoulement pulsé	41
3.3	Conclusions	52
4	DETERMINATION DU RAPPORT DES PHASES LIQUIDE ET SOLIDE PAR RMN A IMPULSIONS	54
4.1	Principes et comparaisons des méthodes de 90° et de l'écho de spins	54
4.1.1	Méthode de 90°	55
4.1.2	Méthode de l'écho de spins	60
4.1.3	Comparaison des deux méthodes	62
4.1.4	Essais de simplification de la méthode de 90° : recherche d'une fonction mathématique représentant le FID	66
4.2	Dosage de l'eau dans une substance modèle par la méthode de 90°	72
4.2.1	Degré de polymérisation	72
4.2.2	Grosseur des grains	81
4.2.3	Nature du cation chargé	81
4.2.4	Sensibilité de la méthode	85
4.3	Dosage de l'eau dans les pigments et les produits intermédiaires de synthèse	90
4.4	Conclusions	105
5	PARTIE EXPERIMENTALE	108
5.1	Description de l'appareillage	108
5.2	Origine et préparation des produits	114
5.2.1	Acides concentrés	114

5.2.2	Résines échangeuses d'ions	115
5.2.3	Pigments et produits intermédiaires de synthèse	116
5.3	Préparation des échantillons solides de différentes teneurs en eau	116
5.4	Méthodes de référence pour la détermination de la teneur en eau des échantillons solides	116
5.5	Détermination de la capacité des résines échangeuses d'ions	117
5.6	Calcul d'erreur pour le dosage de l'eau dans les solides par la méthode de 90°	118
6	RESUME	120
7	BIBLIOGRAPHIE	122
8	ANNEXE	124
8.1	Liste des abréviations utilisées pour le réglage du Minispec p20	124
8.2	Définitions et équations utilisées pour la détermination de la teneur en eau dans les solides	125
8.3	Calcul de la densité de proton, D_S, pour les résines échangeuses d'ions	129
8.3.1	Calcul de D_S^K pour la résine $(R\text{-}SO_3)K$	129
8.3.2	Calcul de D_S^M pour une résine $(R\text{-}SO_3)_n^- M^{n+}$ à partir de la capacité c^K de la même résine sous forme potassique	130
8.3.3	Calcul de D_S^H pour une résine $(R\text{-}SO_3)H$ à partir de la capacité c^K de la même résine sous forme potassique	131

1 INTRODUCTION

La connaissance de la teneur en eau ou de l'humidité d'une substance est très importante car elle est demandée non seulement par des chercheurs mais aussi par des autorités diverses et des usines traitant des produits chimiques, alimentaires et autres. La teneur en eau déterminera souvent la nature, la consistance et la qualité de conservation ou les propriétés de stockage d'un produit et jouera un rôle important dans l'économie d'un procédé, l'eau étant la matière première la meilleure marché mis à part l'air.

Le dosage de l'eau fait nécessairement partie d'une analyse générale et la teneur en eau peut varier de la trace à une quantité approchant le 100%; la substance à analyser peut être un solide, un liquide ou un gaz. La méthode employée dépendra des facteurs suivants :

- La disponibilité de l'échantillon et son état physique.
- La stabilité de l'échantillon à la chaleur.
- La présence de substances volatiles autre que l'eau.
- La rétention de l'eau par l'échantillon.
- La quantité d'eau présente.

- Le temps disponible et la fréquence des essais.
- Le coût du dosage.
- La précision demandée.

Il est délicat de déterminer la teneur absolue en eau de la majorité des matériaux hétérogènes. Beaucoup d'aliments et autres produits organiques commencent à se décomposer vers la fin d'un procédé de séchage par le chauffage, et il peut y avoir une perte lente et continue de poids due à des substances autre que l'eau. Quantité, temps et température doivent être fixés pour donner un résultat proche de la teneur en eau réelle. Il existe une très vaste littérature traitant la détermination de la teneur en eau ou de l'humidité. GEARY a passé en revue les méthodes pour la détermination de l'humidité dans les solides en 1956 et de nouveau en 1970 [70.1].

La diversité et le chevauchement partiel des méthodes de dosage de l'eau rendent leur classification difficile. Le critère habituellement utilisé est basé sur la classification en méthodes physiques, chimiques, électriques et radioisotopiques :

a) Méthodes de séchage par dessication, par lyophilisation et par chauffage sous pression atmosphérique ou sous pression réduite. L'intervalle de dosage est de 0 à 100%.
b) Distillation azéotropique. L'intervalle de dosage est de 0 à 100% mais la précision diminue pour des teneurs en eau supérieures à 20 %.
c) Titrimétrie par la méthode de Karl-Fischer. L'intervalle de dosage est usuellement de 0 à 15% mais peut être étendue jusqu'à 100%.
d) Optique telle que la réfractométrie avec un intervalle de dosage de 15 à 100% et la spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge avec un intervalle de dosage de 0 à 100%.
e) Electronique comme la conductance et la capacitance avec des intervalles de dosage limités ainsi que la résonance magnétique nucléaire avec un intervalle de dosage de 0 à 100%.

f) Diverses méthodes spéciales, pour des usages particuliers, se basant sur des propriétés telles que la chaleur de réaction, la conductivité thermique, la chaleur spécifique, la tension superficielle etc.

Dans ce travail nous nous proposons d'appliquer la résonance magnétique nucléaire à impulsions basse résolution au dosage de l'eau, d'une part dans des systèmes monophasés et en particulier au dosage de l'acide nitrique concentré, d'autre part dans des systèmes diphasés tels que des résines échangeuses d'ions, des pigments et des produits intermédiaires de synthèse.

2 LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A IMPULSION BASSE RESOLUTION.

2.1 Introduction. [61.1][71.1][71.3]

Deux méthodes expérimentales sont principalement utilisées pour observer le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN). L'une des méthodes, la RMN à onde continue, consiste à appliquer de manière continue un champ de radiofréquence très faible à un échantillon placé dans un champ magnétique intense; l'énergie absorbée est mesurée en fonction de la fréquence, et le résultat est un spectre dans le domaine des fréquences F(w). L'autre méthode, la RMN à impulsions, revient à appliquer le champ de radiofréquence sous forme d'impulsions courtes et intenses; une telle impulsion fait tourner tous les spins à la résonance exactement du même angle. Après l'impulsion, le système évolue librement sous l'influence des interactions de spin. L'amplitude du signal est mesurée en fonction du temps; la fonction obtenue est usuellement appellée Free Induction Decay (FID), et appartient au domaine du temps F(t). L'analyse de cette fonction permet d'obtenir les mêmes informations qu'en RMN à onde continue : déplacements chimiques δ, constantes de couplages J et concentrations relatives des spins.

De plus la RMN à impulsions permet, par l'application de séquences d'impulsions de mesurer aisément les temps de relaxation spin-réseau T_1 et spin-spin T_2.

2.2 La précession nucléaire.

L'observation de la résonance magnétique nucléaire est basée sur le fait que la plupart des noyaux possèdent un moment angulaire (spin nucléaire $I > 0$), auquel est associé un moment magnétique μ. Dans la relation (2-1), le rapport gyromagnétique γ est une constante caractéristique de chaque type de noyau.

$$\mu = \gamma I \hbar \qquad (2\text{-}1)$$

En présence d'un champ magnétique constant H_o, ces noyaux vont effectuer un mouvement de précession autour de H_o avec une fréquence angulaire ω_o appelée fréquence de précession de Larmor (équation 2-2 et figure 2.1). Puisque chaque type de noyaux possède un rapport γ différent, il est possible de distinguer

$$\omega_o = \gamma H_o \quad (Hz) \qquad \text{ou} \qquad \nu_o = \gamma H_o/2\pi \quad (rad.s^{-1}) \qquad (2\text{-}2)$$

des noyaux par leur fréquence de précession qui est différente pour un champ magnétique donné.

En absence d'un champ magnétique externe les moments magnétiques nucléaires n'ont pas de direction d'équilibre ($H_o = 0$) et se meuvent librement, au hasard, sous l'effet de l'agitation thermique des atomes voisins. Les axes de cette assemblée de gyroscopes sont uniformément distribués dans toutes les directions, avec une magnétisation résultante M qui est nulle.

Appliquons brusquement un champ magnétique externe constant H_o dans la direction de l'axe z (fig. 2.2). Alors les gyroscopes tendent tous à précessionner autour d'une direction commune, celle de H_o. Mais la diversité de leurs positions et de leurs vitesses initiales, combinée avec la diversité locale des chocs

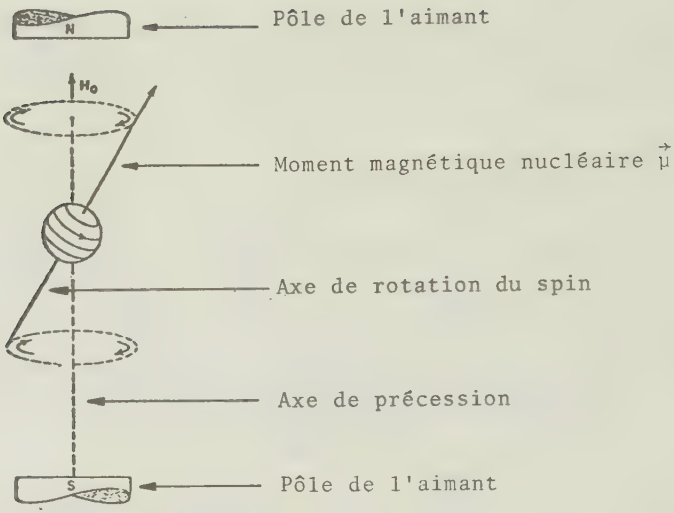


Figure 2.1 : Noyau précessionnant dans un champ magnétique.

résultant de l'agitation thermique, fait que l'orientation définitive de l'ensemble dans le nouvel état d'équilibre (H_o = cte $\neq$ 0) n'est réalisable qu'après l'amortissement d'un régime transitoire décrit par l'équation (2-3). Ce régime transitoire est caractérisé par une constante de temps T_1, appelée

$$M_z = M_o\ [1 - \exp(-t/T_1)] \qquad (2\text{-}3)$$

temps de relaxation longitudinale ou de spin-réseau. A l'équilibre, chaque gyroscope atomique fait en moyenne avec l'axe z un angle θ, ce qui crée une résultante de moment magnétique de mesure M_o sur l'axe z. Par contre, les résultantes transversales M_x et M_y sont nulles, car les composantes individuelles de l'ensemble des moments magnétiques nucléaires sont orientées

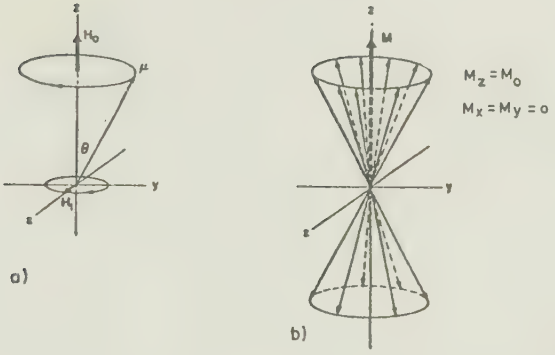


Figure 2.2 : a) Précession d'un moment magnétique μ autour d'un champ H_o; le champ de radiofréqence H_1 tourne dans le plan xy. b) Précession d'un ensemble de noyaux identiques avec I = 1/2. La magnétisation résultante est orientée le long de H_o.

au hasard dans le plan xy. La valeur de la magnétisation à l'équilibre est donnée par l'équation (2-4), dite de Langevin,

$$M_o = N_o \cdot \frac{\mu^2 H_o}{3kT} \cdot \frac{I + 1}{I} = \chi_v H_o \qquad (2\text{-}4)$$

où :

N_o = nombre de moments magnétiques nucléaires par unité de volume,

H_o = intensité du champ magnétique externe,

T = température absolue,

I = nombre quantique de spin nucléaire,

k = constante de Boltzmann,

χ_v = susceptibilité magnétique volumique.

2.3 La résonance magnétique nucléaire.

Partons de l'état final précédent, dans lequel la substance est plongée dans un champ uniforme H_o, et établissons brusquement un champ excitateur H_1 ($H_1 << H_o$). H_1 étant un champ de radiofréquence oscillant linéairement et perpendiculairement à H_o (axe x de la figure 2.3). Les moments magnétiques nucléaires vont tendre à prendre un mouvement de précession régulier qui sera leur nouveau régime permanent : celui-ci est caractérisé essentiellement par la mise au parallélisme de toutes les composantes transversales élémentaires et, en conséquence, par la naissance d'une magnétisation transversale $M_\perp$ observable (M_x et M_y). Mais cette opération de mise en phase ne s'établit pas tout de suite; la durée de l'établissement va dépendre des petites différences locales dues aux couplages avec les voisins, à la présence d'impuretés paramagnétiques, etc. qui vont empêcher les mouvements individuels de se mettre immédiatement dans la phase convenable pour l'état d'équilibre final. Ce temps d'établissement où la phase du mouvement forcé s'installe progressivement est caractérisé par une constante de temps T_2, appelée temps de relaxation transversale ou spin-spin; il peut être beaucoup plus court que T_1 mais pas plus long. Pour les liquides T_1 et T_2 sont très proches : de l'ordre de la seconde; dans les cristaux T_2 peut être très petit (10^{-4} à 10^{-5} sec.) tandis que T_1 peut être de l'ordre de quelques secondes ou encore de minutes. Au cours de cette mise en phase le vecteur magnétisation $\vec{M}$ amorce un mouvement en spirale (fig. 2.3). Ce mouvement est d'autant plus marqué que l'absorption d'énergie provenant de H_1 est importante. L'absorption d'énergie est maximale lorsque la fréquence ν_{rf} d'oscillation du champ de radiofréquence H_1 est égale à la fréquence ν_o de précession de Larmor (équation 2-2); c'est ce qu'on appelle la condition de résonance (équation 2-5). Par absorption d'énergie un certain

$$\nu_{rf} = \nu_o \qquad (2\text{-}5)$$

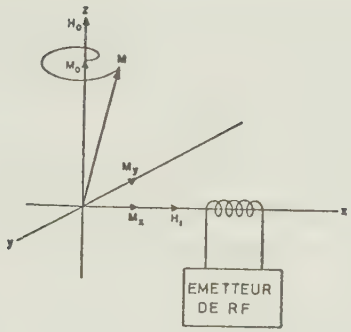


Figure 2.3 : Le mouvement en spirale du vecteur magnétisation $\vec{M}$ lors de l'application d'un champ de radiofréquence H_1.

nombre de moment magnétiques nucléaires change d'angle θ, mais leur fréquence de précession reste constante. Par contre l'angle que fait la magnétisation totale $\vec{M}$ avec l'axe z augmente. Puisque la magnétisation transversale $M_\perp$ est en rotation dans le plan xy, elle peut induire une force électromotrice dans la bobine de radiofréquence qui entoure l'échantillon. Ainsi à la fréquence de 10 MHz, la magnétisation transversale en rotation peut être de l'ordre de 10^{-6} gauss, laquelle induira une force électromotrice de 0,1 mV dans une bobine de radiofréquence formée de 10 spires ayant une surface de 1 cm^2 [65.1].

2.4 Les méthodes à impulsions.

2.4.1 Description des phénomènes dans le trièdre tournant.

Dans le traitement des méthodes à impulsion il est plus commode de rattacher le mouvement de la magnétisation $\vec{M}$ non pas au système de coordonnées fixes xyz du laboratoire, mais à un

système de coordonnées x'y'z qui tourne autour de $\vec{H}_o$ dans la même direction et avec la même fréquence ω_o que les moments magnétiques nucléaires. Ce référentiel tournant est appelé couramment le trièdre tournant.

Considérons d'abord le cas où seul le champ magnétique externe est présent. Dans le trièdre tournant les moments magnétiques nucléaires sont immobiles et la magnétisation résultante $\vec{M}$ est donc invariante.

Superposons maintenant au champ externe un champ magnétique tournant $\vec{H}_1$ obtenu à partir d'une bobine travaillant à la radiofréquence ω_o. Si nous sommes à la condition de résonance $\vec{H}_1$ tourne à la même fréquence que le trièdre tournant. Dans ces conditions $\vec{H}_1$ apparaît dans le référentiel tournant comme un champ uniforme que nous situerons arbitrairement le long de l'axe x' (fig. 2.4). De plus il peut être démontré que $\vec{M}$

Figure 2.4 : a) Rotation de M, depuis sa position d'équilibre, sous l'influence d'une impulsion H_1 de 90^o représentée dans le trièdre tournant. b) Décroissance de M avec le déphasage des moments magnétiques.

tourne autour de l'axe x' avec une vitesse angulaire $\gamma\vec{H}_1$. Puisque l'intensité de H_1 varie de 0,1 mG pour des expériences en onde continue, jusqu'à environ 100 G pour la RMN à impulsions, la fréquence de précession de $\vec{M}$ autour de H_1 est de 3 à 3.10^6 rad. $sec.^{-1}$. Examinons le comportement d'un système soumis à une ou plusieurs impulsions de radiofréquence $\vec{H}_1$. On admettra que le champ de radiofréquence provenant du transmetteur et allant vers l'échantillon est enclenché puis déclenché à une vitesse telle que son enveloppe possède une forme carrée. D'autre part nous admettons que la longueur t_p de l'impulsion est courte par rapport à T_1 et T_2, de telle sorte qu'aucun phénomène de relaxation n'a lieu durant le temps t_p (quelques µs). Si l'impulsion a une durée t_p, l'angle θ autour duquel précessionne $\vec{M}$ est donné par l'équation (2-6). Si la durée t_p de

$$\theta = \gamma H_1 t_p \quad \text{(rad.)} \qquad (2\text{-}6)$$

l'impulsion de radiofréquence est ajustée de manière à ce que $\theta = \pi/2$, $\vec{M}$ va tourner d'un angle de 90^o et l'impulsion est appelée de 90^o (fig. 2.4). Similairement une impulsion de 180^o est formée par une impulsion de radiofréquence pour laquelle la durée t_p est ajustée de manière à ce que $\theta = \pi$.

Appliquons une impulsion de 90^o le long de l'axe x'. Après l'impulsion la magnétisation $\vec{M}$ se trouve sur l'axe y' (fig. 2.4), mais dans le système du laboratoire $\vec{M}$ précessionne autour de H_o dans le plan xy. Il n'y a plus de composante de la magnétisation le long de l'axe z. A cet instant, c'est-à-dire immédiatement après le déclenchement de l'impulsion les moments magnétiques nucléaires sont parallèles, autrement dit ils sont en phase. Leur somme vectorielle $\vec{M}$ est maximale.

Dans le plan xy, généralement le long de l'axe x, se situe une bobine réceptrice qui perçoit un signal dont l'intensité est proportionnelle à M_{xy}. Dans un champ parfaitement homogène tous

les spins précessionneraient avec la même fréquence ω_o autour de H_o; la décroissance du signal serait uniquement due à la relaxation spin-spin et prendrait la forme d'une exponentielle avec comme constante de temps T_2. Mais comme généralement le champ n'est pas homogène sur tout l'échantillon, une partie des noyaux percevra un champ $H_o - \Delta H$ et une autre un champ $H_o + \Delta H$. Leurs fréquences de précession seront donc $\omega_o + \Delta\omega$ et $\omega_o - \Delta\omega$ respectivement. La composante de la magnétisation due aux noyaux précessionnant avec la fréquence ω_o va rester dans la direction de y', alors que celles dues aux noyaux avec des fréquences de précession de $\omega_o \pm \Delta\omega$ vont, dans le trièdre tournant, s'écarter de y', c'est-à-dire se déphaser. Pour cette seconde raison on va observer une diminution de la magnétisation résultante $\vec{M}$. En résumé, la décroissance de la magnétisation transversale M_{xy}, après une impulsion de 90^o, est régie par le temps de relaxation transversale ou, si le champ est inhomogène, par une constante de temps T_2^* incluant cette inhomogénéité. Lorsque M_{xy} est nul, le mouvement de précession est devenu assez désordonné pour que l'ensemble des moments transversaux soit réparti uniformément dans toutes les directions du plan x'y'.

Cela ne signifie pas que la composante suivant l'axe z ait disparu . Elle a subsisté au contraire presque intégralement si nous sommes dans le cas général où T_1 est supérieur à T_2. La relaxation longitudinale n'est pas décelée dans cette expérience, nous décrirons plus loin des méthodes permettant la mesure de T_1.

2.4.2 Les différentes méthodes.

La RMN à impulsions est un moyen commode pour la mesure de la magnétisation d'équilibre M_o, ainsi que pour les temps de relaxation T_1 et T_2. Bien que la mesure des temps de relaxation par la RMN à onde continue soit possible, l'inhomogénéité

inévitable du champ magnétique, ainsi que les effets de saturation ont rendu difficile leurs mesures quantitatives directes.

La méthode à impulsion peut être utilisée même en présence d'un champ magnétique ayant une inhomogénéité qui est large comparée aux largeurs de bande de la RMN classique. En pratique on exige même un champ inhomogène pour les mesures de temps de relaxation. Dans les paragraphes suivants nous discuterons quelques méthodes de la RMN à impulsions.

2.4.2.1 Méthode de 90^{o} ou Free Induction Decay (FID).

La méthode de 90^{o} a déjà partiellement été décrite lors de la discussion des phénomènes observés à partir du trièdre tournant (cf. 2.4.1). Après l'impulsion de 90^{o}, $\vec{M}$ se trouve entièrement le long de l'axe y'. Puisque le récepteur est placé de manière à détecter les signaux induits dans la bobine le long de x, l'intensité de la magnétisation transversale détermine celle du signal détecté. Cette fonction est appelée un "signal d'induction libre" puisque les noyaux précessionnent librement, en absence du champ excitateur. Le signal décroît en raison de la relaxation transversale (fig. 2.5); cette décroissance, après une impulsion unique de 90^{o}, sera appelée "Free Induction Decay" (FID).

La variation d'amplitude du signal FID en fonction du temps est donnée par la relation (2-7) dans un champ parfaitement homogène. Mais en fait, la constante de temps serait T_2^* (équation 2-8) si l'on tient compte de l'inhomogénéité ΔH_o du champ.

$$M_t = M_o \cdot \exp(-t/T_2) \qquad (2\text{-}7)$$

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{inh.}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T_{inh.}} = \gamma \Delta H_o/2 \qquad (2\text{-}8)$$

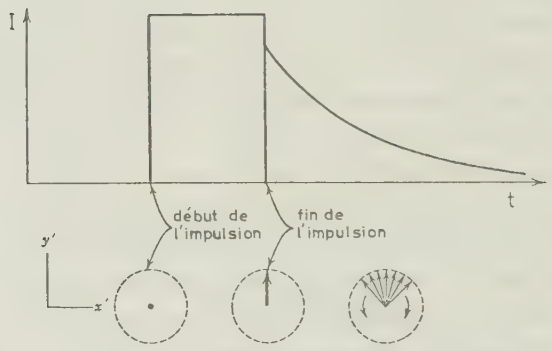


Figure 2.5 : Free Induction Decay après une impulsion de 90^{o}.

Si le champ est particulièrement inhomogène le signal n'est plus une fonction exponentielle, mais prend la forme d'une gaussienne (équation 2-9). C'est la forme du signal la plus fréquemment

$$M_t = M_o \cdot \exp\left[-\tfrac{1}{2}(\gamma \Delta H t)^2\right] \qquad (2\text{-}9)$$

observée en RMN à impulsions basse résolution [71.3][71.4].

Un échantillon peut comporter deux phases, liquide et solide, caractérisées chacune par un T_2 différent. Les moments nucléaires de la phase liquide se réorientent plus lentement (T_2 long), que ceux de la phase solide (T_2 court). Le signal de décroissance se décompose alors, dans les cas les plus simples,

en deux fonctions exponentielles (équation 2-10) si l'homogénéité du champ est très grande, ou d'une fonction exponentielle

$$M_t = M_{o,S} \exp(-t/T_{2,S}) + M_{o,L} \exp(-t/T_{2,L}) \qquad (2\text{-}10)$$

et d'une fonction gaussienne (équation 2-11) si le champ est inhomogène [71.3]. Il est important de remarquer que l'analyse

$$M_t = M_{o,S} \exp(-t/T_{2,S}) + M_{o,L} \exp[-\tfrac{1}{2}(\gamma \Delta H t)^2] \qquad (2\text{-}11)$$

du FID selon ces fonctions conduit à $M_{o,S}$ et $M_{o,L}$ qui sont des mesures relatives de la concentration des noyaux dans les phases solide et liquide respectivement.

2.4.2.2 Méthode de $180^o - \tau - 90^o$.

La séquence d'impulsions $180^o - \tau - 90^o$, où τ est le temps qui sépare les deux impulsions, permet la mesure du temps de relaxation longitudinale T_1 (fig. 2.6). L'impulsion de 180^o inverse la magnétisation le long de l'axe z, puis la relaxation longitudinale a lieu pendant l'intervalle de temps τ : la magnétisation M_z passe de la valeur $-M_o$ pour tendre vers la valeur d'équilibre $+M_o$. Après le temps τ on applique une impulsion de 90^o, qui fait coïncider $\vec{M}$ avec l'axe y'. A ce moment on observe un FID dont l'intensité initiale est égale à la valeur de M_z au temps τ. En répétant n fois la séquence d'impulsions pour différentes valeurs de τ, on peut facilement obtenir T_1 en tenant compte de la relation (2-12).

$$M_\tau = M_o [1-2 \exp(-\tau/T_1)] \qquad (2\text{-}12)$$

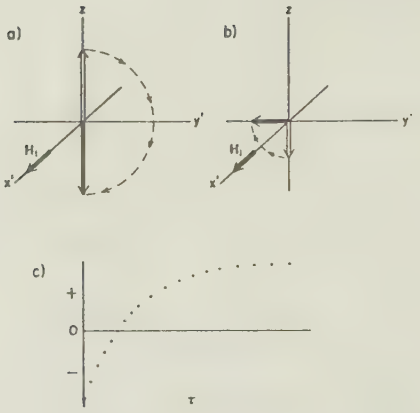


Figure 2.6 : Détermination de T_1 par des séquences d'impulsions 180^o - τ - 90^o. a) Au temps zéro M est inversé par une impulsion de 180^o. b) Après un temps τ, une impulsion de 90^o fait coïncider M avec l'axe y' (ou -y'). c) L'intensité de l'amplitude du FID après l'impulsion de 90^o, laquelle est proportionnelle à la valeur de M au temps τ, est reportée en fonction de τ.

2.4.2.3 Méthode de l'écho de spins.

L'échantillon est soumis à la séquence d'impulsions 90^o-τ-180^o, puis on observe l'écho provenant du signal d'induction libre (FID) un temps τ après la deuxième impulsion (fig. 2.7). L'intensité de l'écho I mesurée à ce moment dépend principalement de T_2, et en partie de la diffusion des particules dans le champ magnétique selon l'équation (2-13). Dans cette équation

$$I(\text{écho}) \propto \exp\left[-(2\tau/T_2) - \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^3\right] \qquad (2\text{-}13)$$

D est le coefficient d'auto-diffusion moléculaire et G le gradient de champ magnétique. La méthode de l'écho de spins est

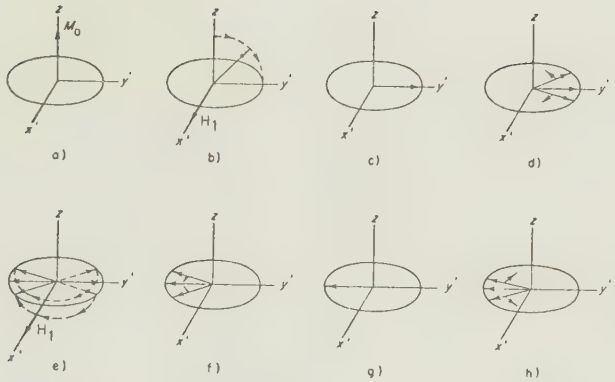


Figure 2-7 : Formation de l'écho de spins par l'application de la séquence d'impulsions 90^o - τ - 180^o dans le trièdre tournant : a) Système de spins en équilibre thermique dans le champ H_o. b) Application d'une impulsion de 90^o le long de x'. c) Magnétisation M dans le plan xy après l'impulsion de 90^o. d) Déphasage de la magnétisation. e) Application d'une impulsion de 180^o le long de x'. f) Rephasage de la magnétisation. g) Formation de l'écho de spins. h) Nouveau déphasage de la magnétisation.

utilisée pour la détermination du temps de relaxation transversale T_2 et du coefficient d'auto-diffusion.

Cette méthode peut également être utilisée pour la détermination du rapport des noyaux ^1H situés dans deux phases différentes à la condition que leur temps de relaxation T_2 diffèrent nettement. Considérons une phase solide avec T_2 court et l'autre liquide avec T_2 long. Dans une expérience d'écho de spins (fig. 2.8)l'amplitude du signal d'induction, juste après l'impulsion de 90^o, est proportionnelle à la concentration en protons dans les deux phases; par contre, l'amplitude de l'écho est une mesure relative de concentration en protons dans la phase liquide

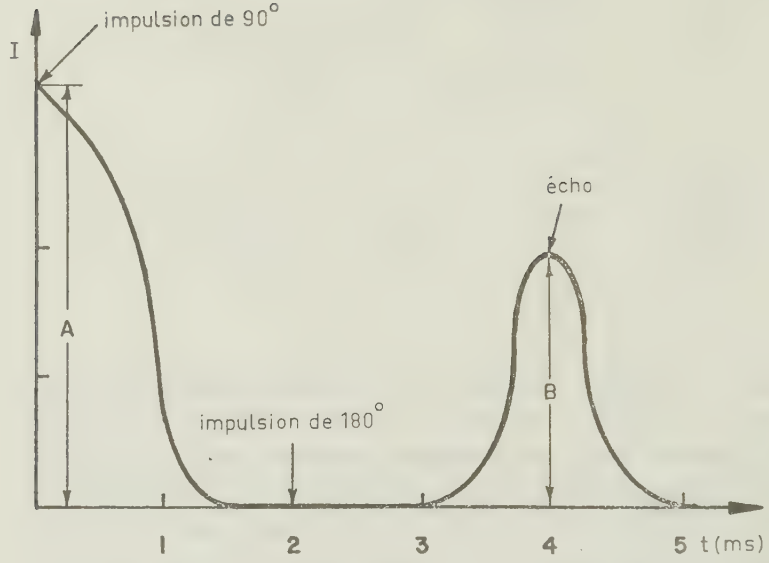


Figure 2-8 : Signal de l'écho de spins d'une substance comportant deux phases avec des temps de relaxation spin-spin, T_2, différents. A = Mesure de la concentration en protons dans les deux phases. B = Mesure de la concentration en protons dans la phase ayant un T_2 long.

uniquement si τ est choisi judicieusement. En effet, la magnétisation due aux noyaux du solide avec un T_2 très court a complètement décru pendant ce temps τ, alors que les noyaux du liquide commencent à peine à se relaxer.

2.5 Applications en chimie analytique.

Bien que relativement récente, la résonance magnétique nucléaire à impulsions basse résolution possède déjà un domaine d'application très vaste et aussi varié que la chimie, la physique, la

biologie, la médecine, l'agronomie et la science des matériaux.

Ainsi, elle a été utilisée pour discerner les tumeurs malignes des tissus normaux; DAMADIAN [71.2] et SCHMIDT [73.4] ont montré que le temps de relaxation T_1 des protons est plus grand dans une cellule maligne, que dans des cellules normales. DAVYDOV et STEPANOV [70.3] ont dosé l'humidité dans le bois, alors que CHMIELEWSKI [70.2] a déterminé la teneur en eau et en graisses de céréales. Mc CALL [62.1][63.1] et ses collaborateurs ont mesuré par cette méthode le degré de cristallisation de polymères. D'un point de vue plus fondamental, LUZ et MEIBOOM [63.3] utilisent la RMN à impulsions basse résolution pour la détermination des constantes de vitesse dans des systèmes chimiques rapides, et FARRAR [71.1] discute son utilisation pour la mesure de la viscosité de solutions, ainsi que de la diffusion moléculaire.

La maison PRAXIS [71.4] qui fabrique des spectromètre RMN à impulsions basse résolution a publié une série de notes d'application parmi lesquelles nous pouvons citer : la détermination de l'humidité dans les processus de séchage; le dosage des huiles et de l'eau dans les corps gras; la détermination de la teneur en eau de détergents et d'aliments (ex.: lait en poudre, farine, fromage etc.); le contrôle du degré de pureté de composés organiques et minéraux; la détermination et la régulation de la structure de solides ou de polymères dans des processus de fabrication; l'estimation de la concentration en radicaux libres et en centres paramagnétiques; et la dynamique moléculaire.

La diversité des applications est le résultat conjugé de plusieurs qualités. La première est le grand nombre de grandeurs physiques accessibles par la méthode : concentration en spins dans une phase, rapport des concentrations en spins dans deux phases, temps de relaxation T_1 et T_2, coefficient de diffusion

moléculaire et constantes de vitesse de réactions chimiques rapides. La deuxième est d'être une méthode rapide et non destructive permettant l'étude des protons (ou d'autres noyaux tels que : ^{19}F, ^{31}P, etc.) dans les gaz, les liquides et les solides. Comme autres qualités on notera qu'une préparation préalable de l'échantillon n'est pas nécessaire, que les quantités de substances requises sont faibles (0,01 à 1 g). D'autre part, la stabilité à long terme est grande et il est possible d'effectuer des mesures dans des systèmes dynamiques, c'est-à-dire avec un échantillon qui s'écoule au travers de la cellule de mesure.

3 DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRE PAR RMN A IMPULSIONS.

3.1 Introduction et principe.

Le but de ce travail a été de mettre au point une méthode de dosage en continu de l'acide nitrique technique 95 à 100%, assurant une précision minimale de ± 0,2% sur HNO_3 et avec un temps de réponse de l'ordre de 30 secondes. Les conditions rigoureuses imposées limitent le choix des méthodes d'analyse.

Ainsi la présence de troubles dans les solutions de qualité technique exclut l'emploi de la spectroscopie Raman; de même la présence d'impuretés salines en quantité variable dans ces solutions empêche l'utilisation de certaines méthodes électrochimiques comme la conductimétrie ou l'oscillométrie.

Dans le domaine de 95 à 100%, la variation de certains paramètres physico-chimiques tels que la densité ou la susceptibilité magnétique est insuffisante pour permettre une analyse précise. De même la présence d'un minimum dans les courbes de variations de l'indice de réfraction et de la conductibilité électrique exclut la mesure de ces grandeurs.

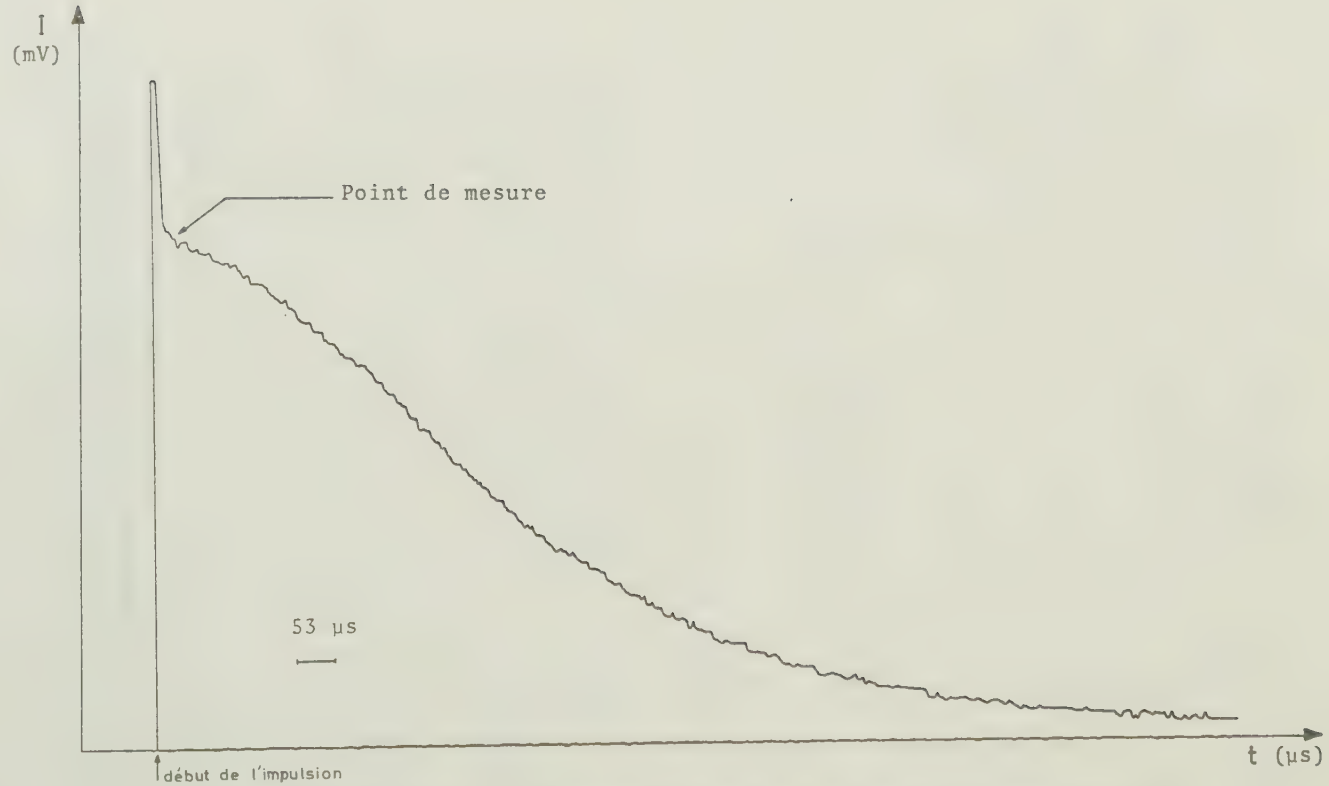


Figure 3.1 : Décroissance de l'intensité de la magnétisation (FID) pour HNO_3 98% après une impulsion de 90°.
Conditions expérimentales : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; B.W.= Méd.; sensit.= 4,5 et diode.

L'acidimétrie assure les conditions de précision requises et peut facilement être adaptée à une méthode en continu; par contre son temps de réponse est relativement long et son coût de revient élevé à cause de la quantité de réactif nécessaire.

Comme nous allons le démontrer dans les paragraphes suivants, les conditions ci-dessus sont satisfaites par la résonance magnétique nucléaire à impulsions à baase résolution. Dans cette méthode, on applique une impulsion de 90° à l'échantillon à analyser (cf. 2.4.2.1). L'intensité du signal (fig. 3.1) immédiatement après l'impulsion est proportionnelle à la concentration globale en protons de la solution. Les temps de relaxation des protons appartenant aux différentes espèces en équilibre dans l'acide nitrique concentré (HNO_3, H_3O^+, H_2O, $HNO_3.H_2O$ etc.) étant très proches, il n'est pas possible de distinguer ces espèces. Nous pouvons cependant montrer qu'il existe une relation stoechiométrique entre la concentration totale en protons et la teneur analytique en HNO_3, respectivement H_2O, dans l'acide nitrique concentré. La teneur analytique en HNO_3 de la solution étant une fonction linéaire de l'intensité du signal, le dosage de HNO_3 concentré se trouve ramené à la mesure de l'amplitude du FID après une impulsion de 90°.

Relation entre l'intensité du signal FID et le pourcentage massique de HNO_3.

L'intensité d'un signal FID est proportionnelle à la concentration en protons par unité de volume. A une solution à x% correspond une concentration C_x en protons donnée par la relation (3-1). Si l'acide nitrique à 100% donne un signal I_{100},

$$C_x = \left[\frac{1000\ x}{(HNO_3)\ 100} + \frac{1000\ (100 - x)}{(H_2O/2)\ 100} \right] \cdot \rho_x \ (at.g/l) \qquad (3\text{-}1)$$

l'intensité du signal observé I_x est donnée par (3-2). De plus on peut montrer que les valeurs des densités en fonction

$$I_x = I_{100} \frac{\rho_x}{\rho_{100}} \quad (-0,05996x + 6,996) \qquad (3\text{-}2)$$

de la concentration entre 95 et 100% d'acide à 20 °C, reportées par KUSTER et FISCHBECK [65.2], obéissent à une relation linéaire (3-3). La combinaison des relations (3-2) et (3-3)

$$\frac{\rho_x}{\rho_{100}} = 0,002611x + 0,7389 \qquad (3\text{-}3)$$

permet d'obtenir une relation entre l'intensité du signal RMN et le pourcentage d'acide nitrique (3-4). Cette relation du second degré peut avantageusement être remplacée par l'équation

$$I_x = I_{100} \, (-0,0001566x^2 - 0,02603x + 5,169) \qquad (3\text{-}4)$$

linéaire (3-5) dans le domaine de travail de 95 à 100%; les

$$I_x = I_{100} \, (-0,0566x + 6,660) \qquad (3\text{-}5)$$

écarts entre les valeurs calculées de I_x avec les deux équations sont toujours inférieurs à 0,1%.

L'incertitude relative du signal RMN dI_x/I_x en fonction de l'incertitude absolue sur la concentration en acide nitrique (3-6) s'obtient en dérivant l'équation (3-5). Pour une précision

$$\frac{dI_x}{I_x} = \frac{-0,0566}{-0,0566x + 6,660} \, dx \qquad (3\text{-}6)$$

demandée de ±0,2 sur le pourcentage de l'acide nitrique, le signal de RMN doit être connu avec une précision relative de ±1,13% dans le cas d'un acide à 100%, et de ±0,88% pour un acide à 95%.

3.2 Résultats et discussions.

3.2.1 Mesures avec écoulement continu.

Des essais de dosage avec écoulement continu (la solution s'écoule à débit constant dans un tube de verre placé dans l'entrefer de l'aimant) ont mis en évidence une incertitude de mesure $\Delta I/I$ de 20 à 40 fois supérieure à celle obtenue lors des mesures effectuées en statique dans un tube RMN (tableau 3.5). Afin d'expliquer ces moins bons résultats et en vue de les améliorer, nous avons examiné différents paramètres susceptibles d'affecter la qualité du signal RMN, tels que :

a) La géométrie de la cellule en présence et en absence d'écoulement.

b) La vitesse d'écoulement de l'échantillon.

c) La nature de l'échantillon : H_2O (non conducteur), NaCl 2M (électrolyte fort) et $HClO_4$ 20% (acide fort).

Afin d'éviter la manipulation désagréable de l'acide nitrique concentré nous avons utilisé l'acide perchlorique à 20 ou 60% pour l'étude de l'influence des paramètres précités.

3.2.1.1 Influence de la longueur et de la nature de l'échantillon pour une cellule de géométrie cylindrique.

Influence de la longueur de l'échantillon.

Une solution de $HClO_4$ 20%, placée dans un tube de verre pyrex, est répartie de manière symétrique de part et d'autre du champ magnétique selon la figure (3.2). Les résultats (tableau 3.1) montrent une légère variation de l'intensité du signal due aux changements de position du tube de verre d'une mesure à l'autre, car le diamètre de ce dernier n'étant pas régulier le volume mesuré varie d'un essai à l'autre.

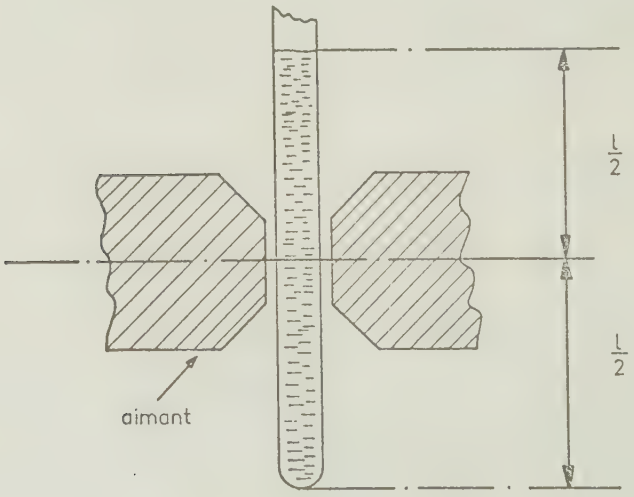


Figure 3.2 : Influence de la longueur de l'échantillon ℓ sur l'incertitude de mesure pour une géométrie cylindrique en absence d'écoulement (Ø int. = 7 mm; Ø ext. = 10 mm).

Tableau 3.1 : Influence de la longueur de l'échantillon ℓ sur l'incertitude de mesure ΔI/I pour une géométrie cylindrique en absence d'écoulement.

ℓ (mm)	I	ΔI/I
200	763	0,9%
300	796	1,2%
400	793	1,2%
500	811	1,3%
600	797	2,8%
1000	787	3,4%
1400	805	6,3%

Conditions de mesure

W.A.= 7,1 R.R.= 10s Sensit.= 4,7

Il est important de noter que l'incertitude relative augmente considérablement avec la longueur de l'échantillon. Des observations similaires ont été effectuées en remplaçant le tube de pyrex par un tube de verre ordinaire de paroi plus mince (Ø int.= 8mm, Ø ext.= 10mm).

Influence de la nature de l'échantillon.

L'influence de la nature de l'échantillon a été examinée dans un tube en verre ordinaire (ℓ = 2000mm, Ø int.= 8mm, Ø ext.= 10mm). Les résultats, reportés dans le tableau 3.2 mettent à nouveau en évidence l'augmentation importante de l'incertitude relative avec la longueur des échantillons pour les trois solutions. L'incertitude dépend de la nature de l'échantillon et augmente dans l'ordre suivant : H_2O < NaCl 2M < $HClO_4$ 20%.

Tableau 3.2 : Influence de la longueur ℓ et de la nature de l'échantillon sur l'incertitude de mesure ΔI/I pour une géométrie cylindrique en absence d'écoulement.

	ℓ = 200 mm	ℓ = 500 mm	ℓ = 1200 mm
H_2O	0,7%	0,8%	1,1%
NaCl 2M	0,6%	0,7%	1,3%
$HClO_4$ 20%	0,7%	1,2%	2,1%

Conditions de mesure

W.A.= 7,1 R.R.= 10s Sensit.= 4,7

3.2.1.2 Influence de la vitesse d'écoulement et de l'espacement des impulsions pour une cellule de géométrie cylindrique de longueur infinie.

Influence de la vitesse d'écoulement V.

L'influence de la vitesse d'écoulement a été étudiée en faisant couler de l'eau de robinet dans un tube en verre ordinaire (ℓ = 1000mm, Ø int.= 8mm, Ø ext.= 10mm). Il apparaît (tableau 3.3) que l'intensité du signal diminue considérablement avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement et que parallélement l'incertitude relative évolue défavorablement. La diminution d'intensité ne peut pas être attribuée au temps de séjour relativement bref de l'eau dans le tube de verre puisque la mesure est effectuée environ 5 μs après la fin du temps mort (figure 3.1).

Tableau 3.3 : Influence de la vitesse d'écoulement de l'échantillon sur l'incertitude de mesure $\Delta I/I$ pour une géométrie cylindrique de longueur infinie.

V (cm/s)	I	$\Delta I/I$
(statique)	> 1000	0,9%
7,8 ± 0,2	934	1,2%
8,8 ± 0,2	838	1,5%
12,- ± 0,2	649	1,4%
15,4 ± 0,2	540	1,9%
25,5 ± 0,5	352	2,3%

Conditions de mesure

W.A.= 7,0 R.R.= 10s Sensit.= 5,0

Influence de l'espacement des impulsions, R.R., avec ou sans écoulement.

Le même dispositif expérimental a été utilisé pour examiner l'influence de l'espacement des impulsions. En absence d'écoulement l'intensité du signal diminue avec le R.R. en raison du phénomène de la saturation, les noyaux n'ayant pas le temps de se relaxer entre chaque impulsion (tableau 3.4). Avec écoulement, la saturation n'est plus observée car à chaque impulsion c'est un échantillon différent qui est soumis à l'expérience de RMN. Un système dynamique a donc le gros avantage de permettre un temps de réponse court. Mais malheureusement l'incertitude de mesure est trop élevée pour satisfaire au critère de précision exigé, surtout si on remplace l'eau par un électrolyte comme $HClO_4$ 20% ou NaCl 2M (tableau 3.5).

Tableau 3.4 : Influence de l'espacement des impulsions sur l'incertitude de mesure ΔI/I pour une géométrie cylindrique de longueur infinie avec et sans écoulement.

R.R. (s)	sans écoulement		avec écoulement (V = 9,0 ± 0,2 cm/s)	
	I	ΔI/I	I	ΔI/I
30	729	0,7%	848	0,9%
20	732	0,7%	840	1,2%
10	715	0,7%	844	1,4%
9	721	0,8%	826	1,4%
8	709	1,3%	817	1,5%
7	691	1,3%	819	1,5%
6	661	1,7%	834	1,4%
5	613	2,3%	843	1,8%
4	553	2,5%	840	1,4%
3	466	2,6%	830	2,2%
2	327	4,0%	801	1,9%
1	145	3,4%	715	1,8%

Conditions de mesure

W.A.= 7,0 Sensit.= 5,0 et 4,0 respectivement avec et sans écoulement.

3.2.1.3 Influence de différentes géométries de la cellule.

Les essais statiques (cf. 3.2.1.1) ont montré un bruit de fond plus élevé pour les solutions de NaCl et de $HClO_4$ que pour H_2O. Nous avons pensé que cet effet pouvait être attribué à la conductivité plus élevée des deux premières solutions. Pour vérifier cette hypothèse, un dispositif expérimental permettant de varier la conductivité de l'échantillon a été construit (fig. 3.3).

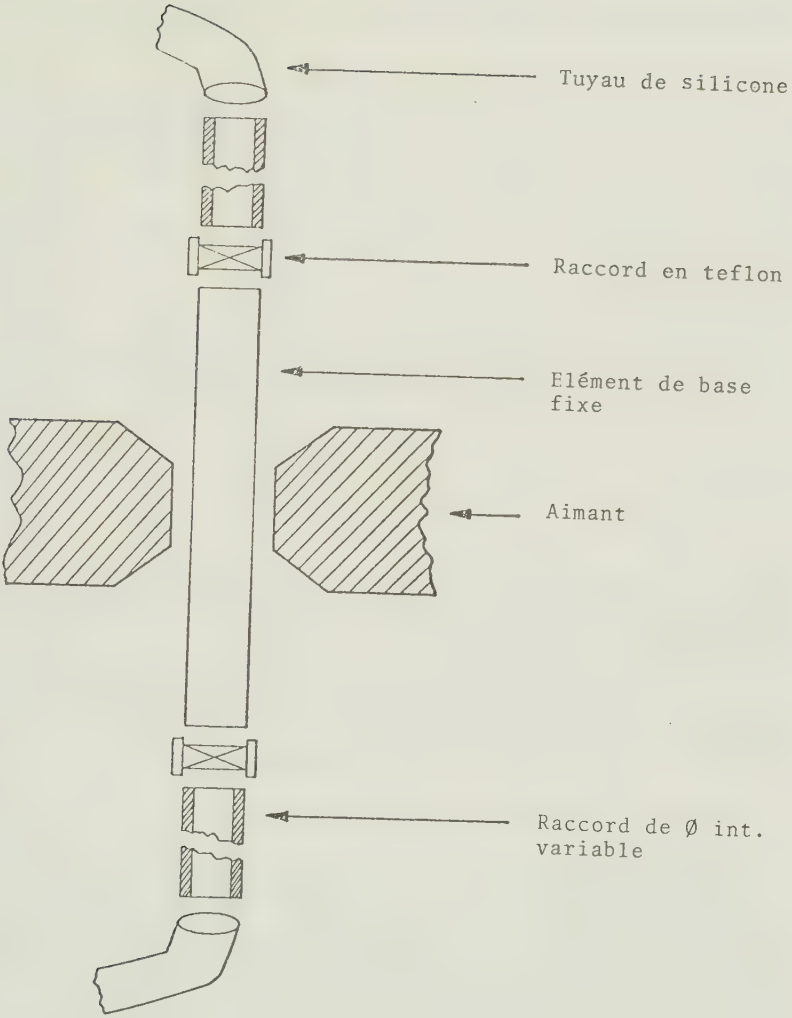


Figure 3.3 : Influence de différentes géométries de la cellule sur l'incertitude de mesure, avec ou sans écoulement.

Tableau 3.5 : Influence de différentes géométries de la cellule sur l'incertitude de mesure ΔI/I avec ou sans écoulement.

		H_2O	NaCl 2M	$HClO_4$ 20%
Elément de base seul.	statique	0,3%	0,8%	0,5%
	V = 3,3 cm/s	0,8%	3,0%	8,2%
Elément de base + 2 raccords de Ø int. 8 mm.	statique	0,3%	0,9%	0,8%
	V = 3,3 cm/s	0,9%	3,6%	8,4%
Elément de base + 2 raccords de Ø int. 2 mm.	statique	0,3%	0,7%	0,6%
	V = 3,3 cm/s	1,4%	2,6%	6,8%
Elément de base + 2 raccords de Ø int. 1 mm.	statique	0,3%	0,6%	0,8%
	V = 3,3 cm/s	1,8%	2,9%	5,5%
Tube de RMN de Ø 10 mm contenant 3 à 4 ml de solution.		0,2%	0,3%	0,2%

Conditions de mesure

W.A.= 7,1 R.R.= 10s Sensit.= 4,2

Le dispositif est constitué d'un élément de base commun aux quatre expériences (ℓ = 200 mm, Ø int. = 8 mm, Ø ext. = 10 mm). De part et d'autre de cet élément on ajoute deux raccords de longueur égale à 250 mm mais avec des diamètres intérieurs différents (8;2 et 1 mm), dans le but de modifier la conductibilité de l'échantillon. Les mesures statiques sont effectuées avec deux pinces placées sur les tuyaux de silicone pour immobiliser l'échantillon et limiter sa longueur. Les résultats du tableau (3.5) confirment nos observations précédentes c'est-à-dire

l'augmentation de l'incertitude relative due à l'écoulement ainsi qu'une augmentation de cette incertitude dans la séquence : H_2O < NaCl 2M < $HClO_4$ 20%.

L'influence de la géométrie de la cellule sur la précision de la mesure ne peut pas être simplement reliée à la conductivité des solutions examinées. Dans le cas de l'eau il y a une augmentation de l'incertitude relative, alors que pour l'acide perchlorique à 20% il y a une amélioration des résultats; cette amélioration n'est cependant de loin pas suffisante pour l'emploi d'une cellule de mesure avec écoulement continu. Notons que les mesures statiques effectuées sur un échantillon de longueur limitée dans ses deux extrémités donnent de bons résultats.

3.2.2 Mesures avec écoulement pulsé.

Les résultats obtenus lors des expériences précédentes montrent que la méthode dynamique est trop imprécise pour être appliquée au dosage de l'acide nitrique. Comme la précision est meilleure pour un petit échantillon en régime statique, nous avons pensé conserver l'avantage d'un temps de réponse rapide par des mesures avec écoulement pulsé.

On peut imaginer un cycle de mesure d'environ 10 s. Durant les 5 premières secondes, il y aurait remplacement dans la cellule de mesure de l'acide nitrique qui vient d'être mesuré par l'échantillon suivant. Puis dans les 5 secondes suivantes, le système se mettrait au repos afin d'éviter les courants de convection. Dans un dernier temps qui dure quelques millisecondes, la mesure de la concentration en noyaux H est effectuée. Puis le cycle se répète. Le premier temps, c'est-à-dire le remplacement de l'échantillon, peut être effectué de différentes manières.

3.2.2.1 Cellule avec soupapes en verre.

Dans le tableau (3.6) nous comparons la précision de mesure obtenue en utilisant la cellule avec soupapes en verre décrite dans la figure (3.4). Les mesures avec écoulement continu et pulsé sont toutes deux défavorables. La distance entre les soupapes était probablement trop grande et l'étanchéité de ces soupapes insuffisante de manière qu'il existait toujours un film de liquide au niveau de celles-ci.

3.2.2.2 Cellule avec échantillonnage rapide.

La cellule décrite dans la figure (3.5) permet des mesures en écoulement pulsé. A chaque cycle correspond la séquence d'opérations suivantes :

1) Injection rapide d'un volume constant d'environ 4 ml de la solution.
2) Mise au repos de la solution (temps le plus long).
3) Mesure par RMN.
4) Aspiration de l'échantillon.
5) La séquence des opérations recommence avec un temps de cycle de 10 s exactement défini par le R.R. du spectromètre.

3.2.2.2.1 Injection avec une seringue.

Une seringue a été utilisée comme système d'injection lors des premiers essais; cette seringue communiquait, par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, alternativement avec le tube RMN et la réserve de solution à doser. L'aspiration de la solution hors du tube de RMN a été effectuée avec une trompe à eau. Ce système était très peu pratique (deux personnes nécessaires pour sa manipulation, fuites nombreuses, etc.) et difficilement automatisable. Cependant, les résultats fort encourageants (tableau 3.7) nous ont conduits à développer un nouveau système décrit ci-après.

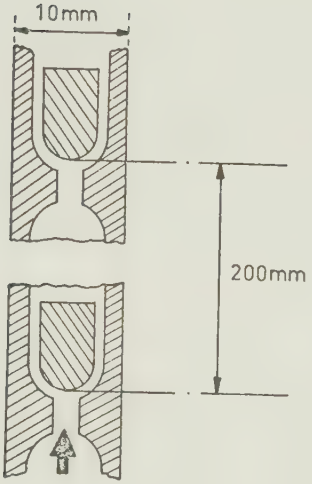


Figure 3.4 : Cellule avec soupapes en verre.

Tableau 3.6 : Incertitudes de mesure $\Delta I/I$ en statique, en écoulement continu et pulsé pour HNO_3 97%.

	statique	avec écoulement	
		continu (V=2,1±0,2cm/s)	pulsé (1 cycle/10s)
HNO_3 97%	1,9%	3,3%	5,3%

Conditions de mesure

W.A.= 6,8 R.R.= 10s Sensit.= 5,6

Tableau 3.7 : Incertitudes de mesure ΔI/I en statique et en écoulement pulsé pour une cellule d'échantillonnage rapide utilisant une seringue comme système d'injection.

	statique	écoulement pulsé	tube RMN (statique)
H_2O	0,2%	0,2%	0,2%
NaCl 2M	0,3%	0,4%	0,4%
$HClO_4$ 60%	0,6%	0,6%	0,4%

Conditions de mesure

W.A.= 7,0 R.R.= 20s Sensit.= 4,2

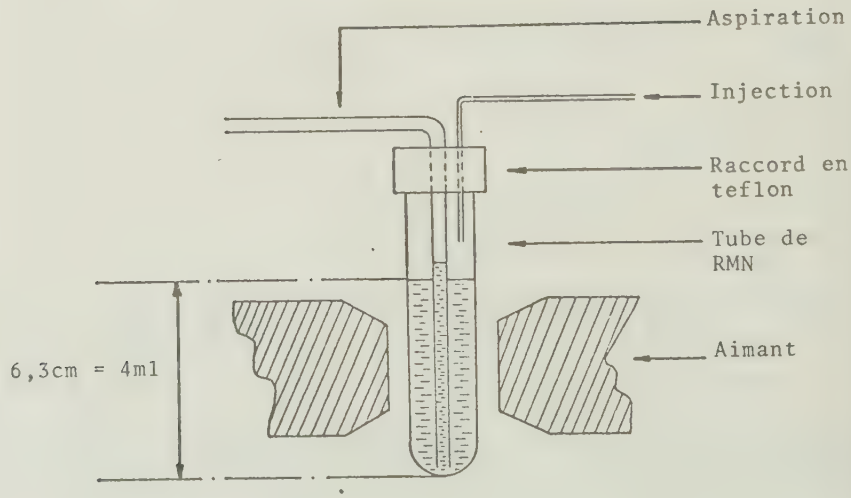


Figure 3.5 : Cellule permettant un échantillonnage rapide pour les mesures avec écoulement pulsé.

3.2.2.2.2 Injection avec une vanne à boisseau.

Le système d'échantillonnage est une vanne à boisseau à plusieurs voies. Cette vanne ainsi que tous les tuyaux (Ø = 4 mm) qui la relient aux différentes parties de l'installation sont en teflon. Examinons son fonctionnement (figures 3.6).

1) Position de remplissage du tube RMN : Un volume constant d'environ 4 ml d'acide nitrique contenu à l'intérieur du boisseau s'écoule dans le tube de RMN. Puis, rotation du boisseau de 60°.

2) Position d'écoulement : La solution provenant du réservoir s'écoule à travers le boisseau et remplace ainsi la quantité d'acide nitrique précédemment vidée. Pendant ce temps, l'échantillon d'acide dans le tube de RMN se met à l'équilibre statique. A la fin de cette étape, la mesure de la concentration en protons est effectuée. Puis, rotation du boisseau de 60°.

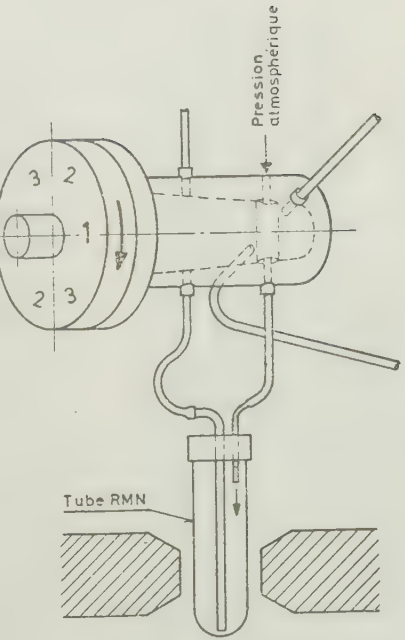
3) Position d'aspiration : L'échantillon d'acide contenu dans le tube de RMN est aspiré par dépression. Puis, rotation de 60° et le cycle recommence.

Le temps du cycle est de 20 s manuellement et pourrait être facilement diminué par automatisation.

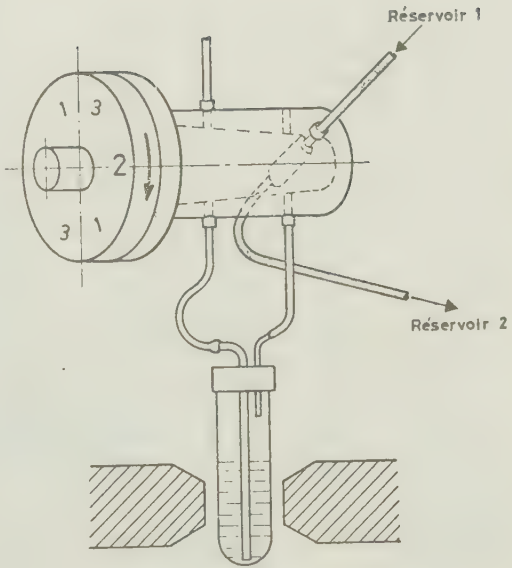
A) Reproductibilité des mesures à long terme.

Afin de déterminer la reproductibilité des mesures à long terme, nous avons effectué une série d'essais statiques et pulsés, répartis sur une période de trois jours pendant lesquels le spectromètre est resté constamment enclanché.

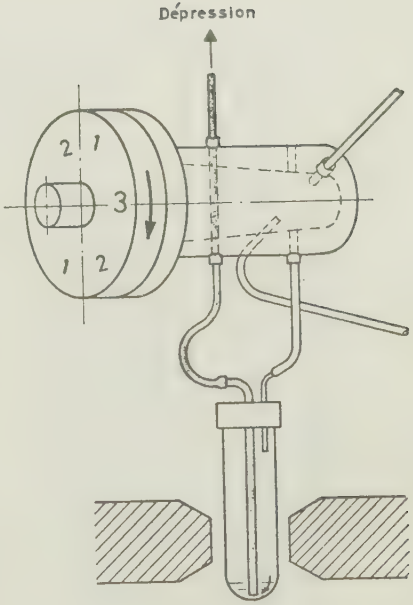
Les résultats (tableau 3.8) montrent que l'incertitude relative est tout aussi bonne, si ce n'est meilleure, pour les mesures en écoulement pulsé par rapport aux mesures statiques. De plus les écarts des différents résultats avec écoulement pulsé, dont la valeur moyenne est de 722, sont toujours à l'intérieur des



Pos. 1
Remplissage



Pos. 2
Ecoulement du liquide



Pos. 3
Aspiration du liquide

Figure 3.6.1 : Les trois positions de fonctionnement de la vanne à boisseau.

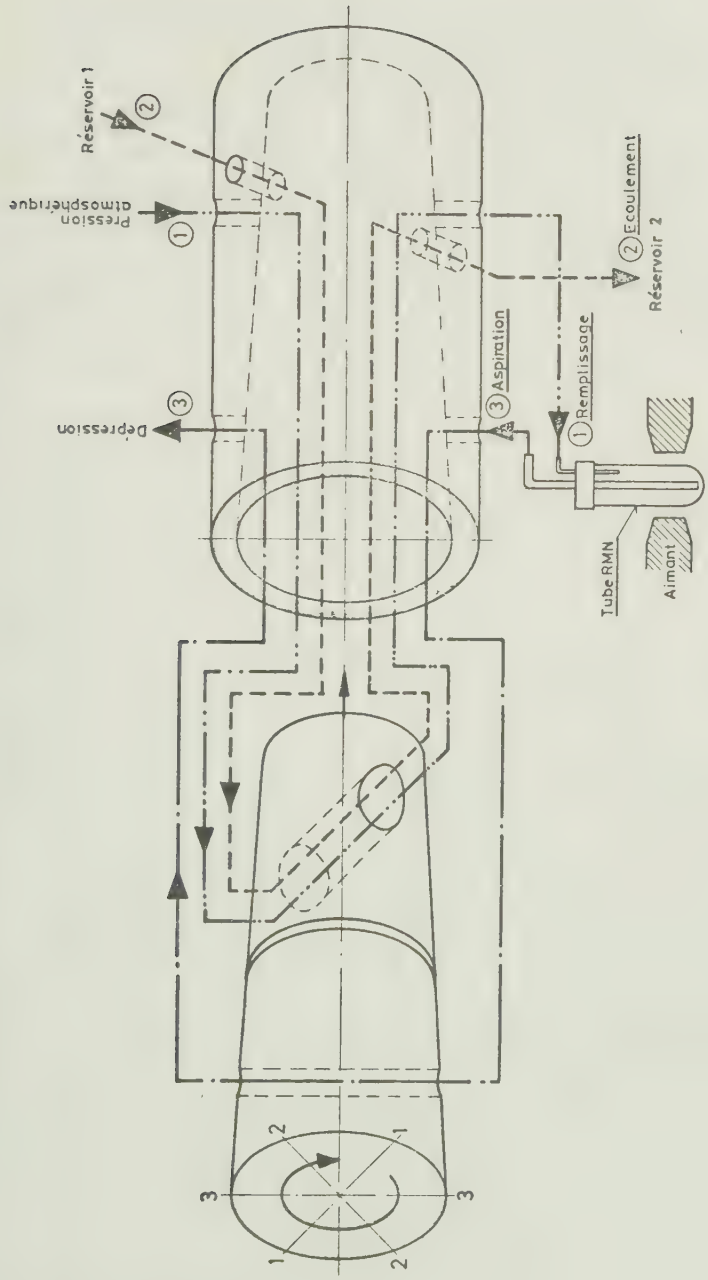


Figure 3.6.2 : Schéma de fonctionnement de la vanne à boisseau.

Tableau 3.8 : Reproductibilité à long terme du signal RMN, en statique et en écoulement pulsé, pour HNO_3 99% à 22 ± 2 °C avec une vanne à boisseau comme système d'injection.

Temps (heures)	Durée de l'essai (minutes)	statique a)		écoulement pulsé	
		I	ΔI/I	I	ΔI/I
0	40	700	1,4%		
3	28			720	1,4%
5	25	690	1,0%		
24	50	700	1,4%		
26	24			720	1,4%
27	30	685	1,4%		
28	34			715	1,4%
48	80	690	1,6%		
50	28			730	1,4%
51	60	675	1,5%		
72	60	702	1,7%		
74	20			715	1,2%
76	6			730	1,4%

a) L'intensité I du signal décroit en fonction du temps. I reportée est la valeur mesurée à la fin de l'essai. ΔI/I représente ici le bruit de fond du signal en cours de décroissance.

Conditions de mesure

W.A.= 5,9 R.R.= 20s Sensit.= 5,0

fluctuations dues au bruit de fond (± 1,4%).

On remarque que les intensités mesurées en statique sont inférieures à celles obtenues en écoulement pulsé. Cette différence s'explique par l'équilibre thermique qui s'établit, en statique, entre l'échantillon (température initiale 22 ± 2 °C) et l'aimant dont la température est maintenue à 32,5 ± 0,5 °C. Cet équilibre thermique provoque une diminution de l'intensité en fonction du temps; comme I est inversement proportionnel à la température (équation 2-4), nous obtenons des signaux de plus faible intensité. En pulsé l'échantillon garde sa température initiale et l'intensité du signal reste constante.

B) Dosage de l'acide nitrique.

L'expérience consiste à faire des mesures, en statique et en pulsé, avec des solutions d'acide nitrique de teneur en acide différente.

Statique

Quatre tubes de RMN de diamètre égal à 10 mm, de WILMAD GLASS Co. (New Jersey) de qualité (513 - 1PP), sont remplis avec 4 ml de solution de manière à maintenir constant le volume lors de chaque mesure. Pour tous les échantillons la durée de la mesure est supérieure à 40 minutes afin que la solution soit en équilibre thermique avec l'aimant (32,5 ± 0,5 °C). Les résultats sont reportés dans le tableau (3.9).

Ecoulement pulsé.

Nous répétons les essais précédents en sytème d'écoulement pulsé. Toutes les conditions expérimentales restent identiques. La température de la solution est égale à celle de la salle d'expérience, c'est-à-dire 22 ± 2 °C. Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau (3.10).

Tableau 3.9 : Droite d'étalonnage pour la détermination du $\%HNO_3$ (=x) en statique par RMN à impulsions : I = -45,32x + 5147 (droite de régression avec 4 valeurs).

$\%HNO_3 = x$ a)	Contrôle de x par dosage acidimétrique	I	$\Delta I/I$	$(x_{cal} - x)$ b)
98,65	-	676	1,2%	0
97,67	97,71	720	1,1%	- 0,01
96,56	96,56	774	0,9%	+ 0,07
95,36	95,35	824	1,0%	- 0,03

a) Le titre de l'acide a été déterminé par dosage acidimétrique pour l'échantillon le plus concentré et par dilution gravimétrique pour les trois autres.

b) Ecart entre le $\%HNO_3$, x , et la valeur lue sur la droite d'étalonnage, x_{cal} , pour chacune des valeurs de I.

Conditions de mesure

W.A.= 5,9 R.R.= 20s Sensit.= 4,9

Comme le prévoit la théorie (cf. 3.1), nous obtenons des droites d'étalonnage linéaires aussi bien en système statique qu'en écoulement pulsé. Les deux droites ne sont pas identiques en raison des différences de température. De plus on peut donner à la droite d'étalonnage en écoulement pulsé, par exemple, la même forme (relation 3-7) que l'équation prévue théoriquement (relation 3-5). Un calcul d'erreur, analogue à celui effectué au paragraphe (3.1), sur l'équation (3-7) montre que pour une

Tableau 3.10 : Droite d'étalonnage pour la détermination du $\%HNO_3$ (=x) en écoulement pulsé par RMN à impulsions : $I = -52,32x + 5901$ (droite de régression avec 6 valeurs).

$\%HNO_3 = x$ a)	Contrôle de x par dosage acidimétrique	I	b) $\Delta I/I$	$(x_{cal} - x)$ c)
98,65	-	738	1,0%	- 0,03
97,67	97,71	800 783	1,1% 0,8%	+ 0,17 - 0,15
96,56	96,56	855 842	1,0% 1,0%	+ 0,12 - 0,13
95,36	95,35	911	1,0%	- 0,01

a) Le titre de l'acide a été déterminé par dosage acidimétrique pour l'échantillon le plus concentré et par dilution gravimétrique pour les trois autres.

b) Pour une durée de mesure de 20 minutes.

c) Ecart entre $\%HNO_3$, x, et la valeur lue sur la droite d'étalonnage, x_{cal}, pour chacune des valeurs de I.

Conditions de mesure

W.A.= 5,9 R.R.= 20s Sensit.= 4,9

précision de mesure $\Delta I/I$ de 1% correspond une précision

$$I_x = I_{100} (-0,0782x + 8,821) \qquad (3-7)$$

relative de ± 0,13% sur la détermination de la teneur en acide à 100%, et de ± 0,18% pour un acide à 95%. L'écart entre les valeurs expérimentales et la droite de régression est encore bien meilleur; mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit ici de valeurs moyennes obtenues sur des périodes de plusieurs minutes, alors que nous exigeons un temps de réponse de 30 secondes.

3.3 Conclusions.

Le temps de réponse de la méthode correspond à environ 2-4 cycles d'impulsion en raison de l'inertie de l'intégrateur du système de mesure. Avec le dispositif finalement retenu, c'est-à-dire l'écoulement pulsé avec une vanne à boisseau, le temps de cycle pourrait aisément être ramené de 20 à 10 secondes en automatisant le système. Par conséquent, nous obtiendrions un temps de réponse satisfaisant de l'ordre de 20 à 40 secondes.

La stabilité à long terme est excellente et l'intensité du signal varie de moins de 1,4% sur une période de trois jours (tableau 3.8). Il n'a même pas été nécessaire de procéder à des réglages du champ magnétique; l'introduction de temps à autre d'un échantillon étalon et l'automatisation devrait permettre d'améliorer encore ce résultat, et probablement d'atteindre une précision de 1,0% sur le signal, c'est-à-dire meilleure que ± 0,2% sur la teneur en acide. Il a également été montré que conformément à la théorie les courbes d'étalonnage sont linéaires. Il est important de noter que la température doit avoir une stabilité de ± 1 ^{o}C.

On peut étendre l'application de cette méthode d'analyse par RMN à impulsions au dosage d'autres solutions. Pour cela deux

conditions sont nécessaires : la présence, dans la solution, de protons ou autres noyaux à spin demi-entier et l'existence, dans le domaine de mesure, d'une relation stoechiométrique entre la concentration totale en protons et la teneur analytique en produit à doser dans la solution. La précision de la méthode sera d'autant plus grande que la concentration en protons variera plus fortement en fonction de la teneur du constituant à doser.

Avec comme avantages une forme de signal compatible avec des systèmes rapides d'acquisition des données, ainsi qu'un temps de réponse court, cette méthode peut facilement être intégrée dans une chaîne d'analyse ou de production afin de contrôler la concentration d'une substance en continu. On notera également la grande stabilité à long terme du signal, l'intensité de ce dernier n'étant que très peu sensible aux inévitables fluctuations du champ magnétique.

4 DETERMINATION DU RAPPORT DES PHASES LIQUIDE ET SOLIDE PAR RMN A IMPULSIONS.

4.1 Principes et comparaisons de méthodes de 90° et de l'écho de spins.

La RMN à impulsions permet la détermination, dans un mélange hétérogène, du rapport des protons de la phase liquide à ceux de la phase solide. Les deux méthodes que nous allons comparer sont basées sur la différence des temps de relaxation des protons dans les deux phases. Il s'agit d'examiner laquelle convient le mieux à une mesure rapide et précise de la teneur en eau dans les solides.

Pour nos expériences de comparaison et de mise au point nous avons choisi des résines échangeuses d'ions sulfoniques comme substance modèle en raison de leurs caractéristiques physiques et chimiques appropriés :

- Dans une résine sulfonique humide la distinction entre les phases solide et liquide est nette et leur rapport peut être calculé. Cela n'est pas le cas, généralement, pour les substances rencontrées dans la pratique comme par exemple les

graisses animales et végétales.

- Les phases solide et liquide d'une résine sont totalement immiscibles ce qui simplifie les calculs et ne nécessite pas, comme dans le cas de certaines substances humides, de tenir compte de sa solubilité dans l'eau.

- La diversité de la nature du cation chargé, du degré de polymérisation tridimensionnel et de la grosseur des grains font de la résine une substance adéquate pour la mise au point de la méthode.

4.1.1 Méthode de 90^{o}.[1)]

L'échantillon hétérogène à analyser, placé dans un champ magnétique, est soumis à une impulsion de radiofréquence provoquant une rotation de 90^{o} de la magnétisation des protons. La durée de l'impulsion est d'environ 2 µs (fig. 4.1 et 4.2). L'intensité de la magnétisation qui est proportionnelle à la concentration en protons décroît ensuite en fonction du temps. La décroissance de la magnétisation (FID) de la phase solide est rapide en raison du temps de relaxation très petit des protons dans cette phase. D'après l'allure du FID on constate

---

1) Cette méthode de détermination du rapport des phases solide et liquide a été proposée par la maison BRUKER qui fabrique le Minispec p20. A notre connaissance la seule publication à ce sujet est celle de VAN PUTTE [73.1] sur la détermination du rapport solide et liquide dans la margarine; cette publication est apparue en 1973 au cours de notre travail de thèse. Notre contribution originale au développement de la méthode de 90^{o} consiste à introduire des relations permettant de tenir compte des densités de protons dans les phases solide et liquide.

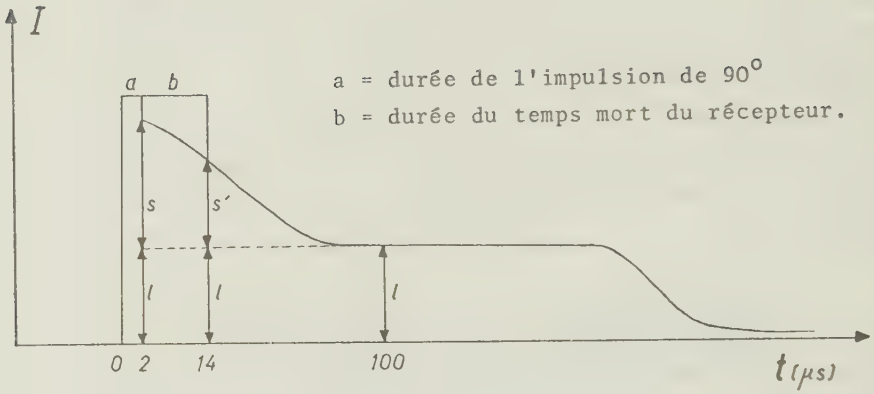


Figure 4.1 : Décroissance de l'intensité de la magnétisation dans un mélange hétérogène solide/liquide en fonction du temps (schéma de principe : par clarté l'échelle des temps n'est pas respectée).

qu'après 100 μs environ la magnétisation des protons du solide est inférieure à 1 % de sa valeur initiale. A ce moment par contre, la décroissance de la magnétisation des protons du liquide est encore pratiquement négligeable. Par conséquent, après 100 μs l'intensité ℓ du signal est proportionnelle au nombre de protons dans la phase liquide. La grandeur s, proportionnelle au nombre de protons dans la phase solide, pourrait être facilement calculée à partir de l'intensité de la magnétisation h = ℓ+s mesurée directement après l'impulsion. Malheureusement la mesure directe de l'intensité initiale h est impossible en raison du temps mort de l'appareil. Il est cependant possible de mesurer la hauteur du signal h' = ℓ + s' après la fin du temps mort, dont la durée est d'environ 12 μs. La valeur de s, nécessaire à la détermination de la teneur

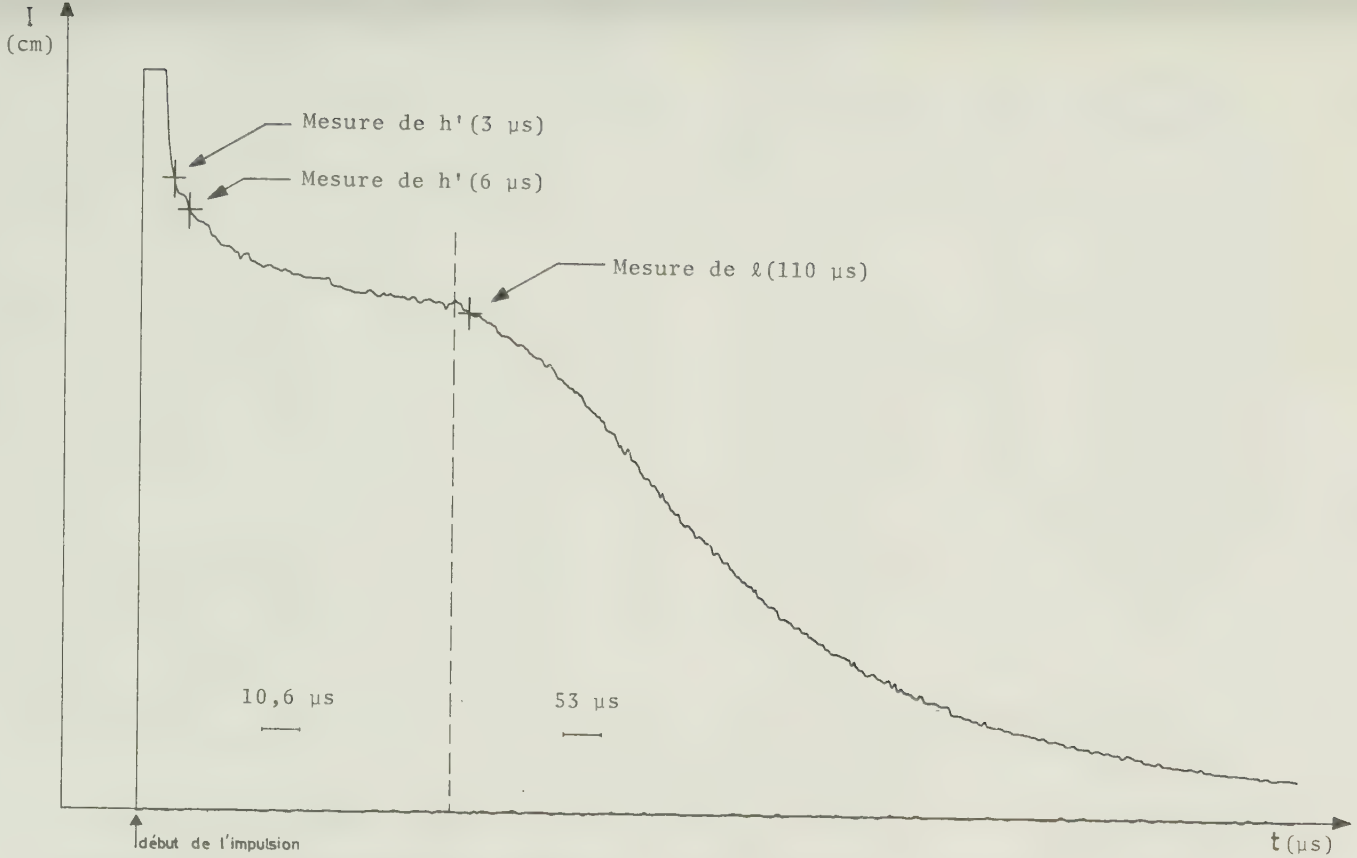


Figure 4.2 : Décroissance de l'intensité de la magnétisation pour une résine échangeuse d'ions $(R\text{-}SO_3)K$, Dowex-X4, 50/100 mesh après une impulsion de 90°.

Conditions expérimentales : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,9 et P.S.D.

relative des deux phases, peut être calculée en multipliant s' par un facteur de correction f. Ce facteur f doit être déterminé pour chaque mélange hétérogène; il dépend du temps de relaxation des protons de la phase solide. Le pourcent poids de la phase liquide P_L est alors donné par la relation (4-1) où

$$P_L = \frac{1}{1 + f \cdot s'/\ell \cdot D_L/D_S} \cdot 100\% \qquad (4\text{-}1)$$

D_L et D_S sont les densités de protons des phases liquide et solide respectivement (annexe 8.2 pour les définitions et l'établissement de l'équation). Le facteur de correction f dû au temps mort, est déterminé à partir d'échantillons dont la teneur en phase liquide a été déterminée par une méthode d'analyse indépendante.

Mise au point de la technique de mesure de h' et ℓ.

Pour cette mise au point, de la résine échangeuse d'ions Dowex-X8 100/200 mesh (K^+) est tassée sur une hauteur d'un centimètre au fond d'un tube de RMN de diamètre égal à 10 mm. Avant d'effectuer les mesures pour une série d'échantillons de teneur en eau différente, on réglera les différents paramètres (champ H_o, champ oscillant H_1, W.A. et sensit.) du spectromètre une fois pour toute avec l'échantillon le plus riche en eau. Afin de déterminer les conditions idéales de mesure, les valeurs de $h' = \ell + s'$ et de ℓ ont été relevées de trois manières différentes sur la courbe de décroissance de la magnétisation. Les valeurs de f pour les trois séries d'essais réparties dans le tableau (4.1) permettent de tirer les conclusions suivantes :

Tableau 4.1 : Détermination du facteur f[a] pour la résine $(R\text{-}SO_3)K$, Dowex-X8, 100/200 mesh pour trois différentes conditions de s' et de ℓ[b].

%H_2O déterminé par		1			2			3		
Résidu sec	Karl-Fischer	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
41,6 ± 0,3	(41,2 ± 0,4)	5,50	13,75	1,095	4,35	13,75	1,386	4,08	13,80	1,480
37,9 ± 0,2	(38,7 ± 0,7)	4,70	10,30	1,123	3,81	10,30	1,384	3,75	10,68	1,459
36,3 ± 0,4	(36,2 ± 1,1)	4,45	8,35	1,028	3,25	8,35	1,409	2,93	7,81	1,461
35,0 ± 0,3	(34,7 ± 1,1)	4,78	8,72	1,058	3,66	8,72	1,381	3,43	8,65	1,465
30,0 ± 0,5	(30,2 ± 0,5)	4,60	6,50	1,030	3,35	6,50	1,415	2,91	5,76	1,443
		$\bar{f}$ = 1,067 ± 0,038			$\bar{f}$ = 1,395 ± 0,016			$\bar{f}$ = 1,462 ± 0,013		
Echelle d'enregistrement		0,4 µs/mm			0,4 µs/mm			1,1 µs/mm		
Temps entre la fin du temps mort et la mesure de s'		3 µs			6 µs			6 µs		

a) Au moyen de l'équation (4-1) avec : $D_L = 2(H)/(H_2O) = 0,1111$ g de H/g d'eau et
$D_S = 0,0347$ g de H/g de résine (cf. 5.5).

b) Mesuré 110 µs après la fin du temps mort.

a) ℓ doit être mesuré à un point où la décroissance de la magnétisation des protons du solide est complètement terminée, et où celle des protons du liquide est encore négligeable. Nous avons décidé, d'après l'allure des courbes du FID, de la mesurer à environ 110 µs après la fin du temps mort du récepteur; or, d'après les résultats obtenus, ce choix paraît judicieux.

b) La décroisance d'intensité signalant la fin du temps mort n'est pas instantanée, aussi faut-il attendre quelques microsecondes avant d'effectuer la mesure de h' (fig. 4.2). La mesure de h' a été effectuée après 3 µs (série 1) et après 6 µs (série 2) pour une même échelle sur l'axe des temps (0,4 µs/mm). Les résultats montrent qu'après 3 µs l'intensité s' n'est pas suffisament reproductible puisque la déviation standard sur f est trois fois plus grande qu'après 6 µs.

c) La comparaison des séries 3 (échelle : 1,1 µs/mm) et 2 (échelle : 0,4 µs/mm) montre que ces deux échelles conduisent à des résultats également précis. L'échelle contractée sera préférée car elle contient une information plus complète (décroissance de la magnétisation du liquide) qui sera nécessaire lors de la recherche ultérieure d'un modèle mathématique pour la courbe de décroissance.

Nous retiendrons donc les conditions de mesure utilisées pour la série 3.

4.1.2 Méthode de l'écho de spins [71.4].

Cette méthode, consistant en une séquence d'impulsions 90^{o} - τ - 180^{o}, est habituellement utilisée pour la détermination du temps de relaxation spin spin T_2.

Examinons l'évolution de l'intensité du signal dans une expérience d'écho de spins effectuée sur un système composé d'une phase solide et d'une phase liquide : une résine échangeuse

d'ions dans le cas particulier (fig. 4.3). h', l'intensité du signal après l'impulsion de 90°, est proportionnelle à la concentration totale de spins dans les deux phases. Par contre ℓ, l'intensité du pic de l'écho, est une mesure relative de la concentration des spins de la phase liquide seule. En effet, le temps de relaxation T_2 des spins dans la phase liquide est long par rapport à celui des spins dans la phase solide. Par conséquent au moment de l'impulsion de 180° le signal dû aux spins du solide a déjà décru jusqu'à la valeur zéro et ceux de la phase solide ne participeront pas à l'écho.

Pour les dosages, la maison Praxis [71.4] suggère d'établir une droite d'étalonnage en reportant en abscisse le rapport ℓ/h' et en ordonné le pourcentage de la phase liquide ou de l'eau. L'analyse de l'équation (8-4) montre qu'en effet on s'attend à une relation linéaire si le produit du rapport D_L/D_S par le facteur f est égal à l'unité. Même si cette valeur diffère de l'unité, on prévoit une relation linéaire pour de petits domaines d'étalonnage. Comme dans la méthode de 90°, il est nécessaire de déterminer préalablement la teneur en phase liquide de quelques échantillons par une méthode indépendante.

La mesure de h' et de ℓ a été faite avec l'intégrateur. Ce dernier ne possédant qu'un seul canal de mesure, nous ne pouvons pas déterminer la valeur de h' et de ℓ que successivement sur des signaux d'écho de spins différents ce qui est au détriment de la précision. Pour chaque valeur de ℓ (6 µs après le temps mort) ou de h' (au maximum de l'écho) une moyenne d'au moins cinq mesures a été effectuée.

4.1.3 Comparaison des deux méthodes.

Pour la méthode de 90°, quatre échantillons de résine échangeuse d'ions ont servi à déterminer la valeur de f. Ensuite, en se servant de cette valeur nous avons déterminé le pourcentage

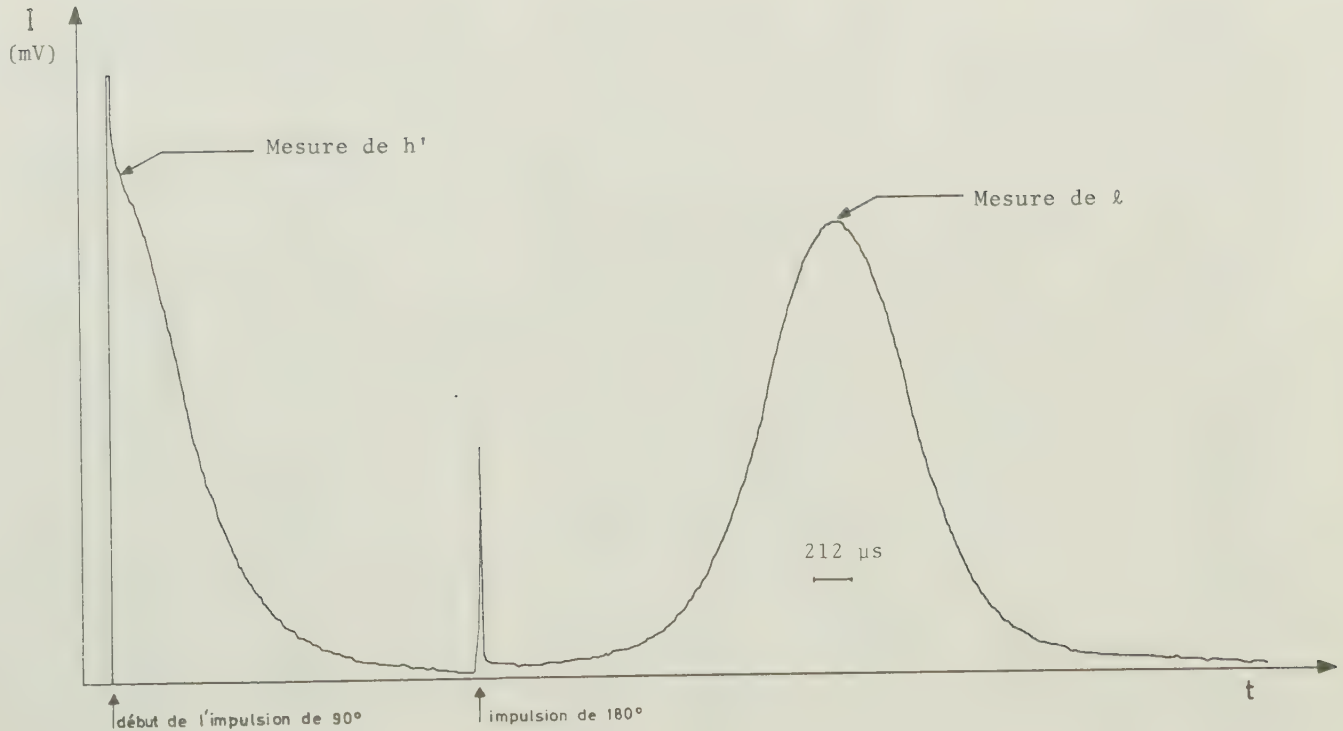


Figure 4.3 : L'évolution du signal dans une expérience de 1'écho de spins effectuée sur un échantillon de résine échangeuse d'ions ($R-SO_3$)K, Dowex-X4, 50/100 mesh contenant 45,8% d'eau.

Conditions expérimentales : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; P.S.= 2ms; sensit.= 4,3 et diode.

Tableaux 4.2 : Comparaison de la méthode de 90° avec la méthode de l'écho de spins pour le dosage de l'eau dans la résine $(R\text{-}SO_3)K$, Dowex-X4, 50/100 mesh.

4.2.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
45,8	4,88	13,32	1,014
38,4	4,85	9,42	0,975
33,3	3,82	5,83	0,957
26,7	2,00	2,32	0,998
			$\bar{f}$ = 0,986 ± 0,025

4.2.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
42,6	4,95	12,05	43,6 ± 0,8	+ 1,0
34,8	4,48	7,28	34,1 ± 0,8	- 0,7
29,0	3,15	4,00	28,7 ± 1,0	- 0,3

4.2.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 109,9 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,3 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0348 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.3 : Comparaison de la méthode de 90° avec la méthode de l'écho de spins pour le dosage de l'eau dans la résine $(R\text{-}SO_3)K$, Dowex-X4, 50/100 mesh (suite).

4.3.1 : Détermination de la droite d'étalonnage [a].

% H_2O par résidu sec ±0,2	h'(mV) ±5	ℓ(mV) ±5	ℓ/h'
45,8	850	564	0,663
38,4	716	440	0,614
33,3	560	332	0,593
26,7	379	213	0,562

a) Droite d'étalonnage : $\%H_2O = 189,13\ (\ell/h') - 78,94$

4.3.2 : Dosage de l'eau par la méthode de l'écho de spins.

% H_2O par résidu sec ±0,2	h'(mV) ±5	ℓ(mV) ±5	% H_2O par droite d'étalonnage	écart
42,6	775	493	41,4 ± 0,9	- 1,2
34,8	605	367	35,9 ± 0,7	+ 1,1
29,0	481	278	30,4 ± 1,0	+ 1,4

4.3.3 : Conditions de mesure

Les mesures de h' et ℓ ont été effectuées 6 µs après la fin du temps mort et au maximum de l'écho respectivement. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; P.S.= 2 ms; G.T.= fast (1,1 µs); sensit.= 4,3 et diode.

Tableau 4.4 : Comparaison de la méthode de 90° et de la méthode de l'écho de spins (résumé des tableaux 4.2 et 4.3).

Teneur en eau déterminée par				
résidu sec	méthode de 90°		méthode de l'écho de spins	
$\%H_2O$	$\%H_2O$	écart[a)]	$\%H_2O$	écart[a)]
42,6 ± 0,1	43,6 ± 0,8	+ 1,0	41,4 ± 0,9	- 1,2
34,8 ± 0,3	34,1 ± 0,8	- 0,7	35,9 ± 0,7	+ 1,1
29,0 ± 0,5	28,7 ± 1,0	- 0,3	30,4 ± 1,0	+ 1,4

a) Par rapport à la teneur en eau obtenue par la méthode du résidu sec.

d'eau, P_L, de trois autres échantillons de résine (tableaux 4.2)

Pour la méthode de l'écho de spins, les quatre échantillons mentionnés plus haut ont servi à l'établissement de la droite d'étalonnage qui, par la suite, a permis de déterminer la teneur en eau dans les trois échantillons de titre inconnu (tableaux 4.3).

Le tableau résumé (4.4) montre que la méthode de 90° donne des résultats légèrement meilleurs que la méthode de l'écho de spins. Rappelons cependant que nos conditions expérimentales sont relativement plus favorables à la méthode de 90°. En effet, selon cette méthode, pour chaque signal FID les valeurs de ℓ et s' sont mesurées simultanément tandis que dans la méthode de l'écho de spins l'emploi de l'intégrateur implique une détermination successive de ℓ et de h'. D'une part, dans la méthode de 90° l'échantillon ne reste dans le champ H_o que le temps nécessaire pour effectuer trois ou quatre enregistements, ainsi il y a

pratiquement peu ou pas de variation de sa température et d'autre part, dans la méthode de l'écho de spins la constante de temps de l'intégrateur (cf. 5.1) exige que l'échantillon reste plus longtemps dans le champ magnétique, d'où une différence de température entre la première et la dernière mesure qui peut influencer les résultats. Notons au détriment de la méthode de l'écho de spins que le réglage de l'instrument pour un bon signal est délicat et qu'il se dérégle plus rapidement avec le temps qu'un FID. Par la suite, pour le dosage de l'eau dans une substance modèle ainsi que dans des pigments et les produits de synthèse nous retiendrons la méthode de 90^{o}.

Les maisons BRUKER et PRAXIS ont chacune développé des accessoires pour l'une ou l'autre de ces méthodes permettant de les simplifier et de les automatiser.

La maison BRUKER, qui utilise la méthode de 90^{o} a developpé une unité [73.3] qui relève automatiquement s' et ℓ et affiche directement la teneur en eau. Pour cela il est nécessaire de déterminer préalablement la valeur de f.

La maison PRAXIS, qui préconise la méthode de l'écho de spins vend un appareil [71.5] qui relève automatiquement h' et ℓ et affiche également la teneur en eau, à la condition préalable d'étalonner l'appareil accessoire à l'aide de deux échantillons de teneur en eau connue.

4.1.4 Essais de simplification de la méthode de 90^{o} : recherche d'une fonction mathématique représentant le FID.

Nous avons vu aux paragraphes précédents qu'aussi bien la méthode de 90^{o} que celle de l'écho de spins nécessitent une méthode d'analyse indépendante pour leur calibrage. L'intérêt de la mise au point d'un modèle mathématique pour le FID est

d'éviter un étalonnage.

Nous savons que le FID, résultant de l'application d'une impulsion de 90^{o} à un échantillon constitué d'une phase solide et d'une phase liquide, est composé d'abord d'une décroissance rapide due aux protons de la phase solide, puis d'une décroissance lente due à ceux de la phase liquide (fig. 4.2).

Pour un ensemble de noyaux caractérisés par un temps de relaxation spin-spin T_2, le FID peut prendre deux formes limites. Quand le champ magnétique est homogène, la variation de la magnétisation générale suit une loi exponentielle (équation 2-10); par contre, si le champ est inhomogène, la variation de M_t suit une loi gaussienne (équation 2-11). Dans le cas d'une substance constituée de deux ensembles de noyaux, ceux de la phase solide et ceux de la phase liquide, le FID devrait obéir à une loi résultante de la combinaison d'exponentielles et/ou de gaussiennes.

Nous avons essayé plusieurs fonctions pour décrire le FID d'une résine échangeuse d'ions. La fonction mathématique donnant les moins mauvais résultats est donnée par la relation (4-2).

$$M_t = M_{o,S}\exp\{(-t/T_{2,S}) - \tfrac{1}{2}(\gamma\Delta Ht)^2\} + M_{o,L}\exp\{(-t/T_{2,L}) - \tfrac{1}{2}(\gamma\Delta Ht)^2\} \qquad (4\text{-}2)$$

Pratiquement le problème consiste à ajuster cette relation M(t) avec la courbe expérimentale I(t) en fonction des cinq paramètres suivants :

$M_{o,S}$ et $M_{o,L}$	magnétisation à l'équilibre des protons de la phase solide et de la phase liquide respectivement.
$T_{2,S}$ et $T_{2,L}$	temps de relaxation spin-spin des protons des deux phases.
ΔH	inhomogénéité du champ magnétique.

La connaissance du rapport des magnétisations $M_{o,S}/M_{o,L}$ qui est égal au rapport s/ℓ (cf. 4.1.1) permet le calcul du pourcentage de la phase liquide sans recourir au facteur de correction f (relation 4.3).

$$P_L = \frac{1}{1 + M_{o,S}/M_{o,L} \cdot D_L/D_S} \cdot 100\% \qquad (4.3)$$

L'ajustement de la fonction (4.2) a été effectué en deux étapes en utilisant le programme de régression non linéaire REG[1] (fig. 4.4). Dans la première étape, l'ajustement a été réalisé dans le domaine de 100 à 350 µs après l'impulsion alors que tous les protons de la phase solide se sont déjà relaxés. Il n'a pas été tenu compte du premier terme de la fonction (4-2); seul les deux paramètres caractéristiques de la phase liquide ainsi que l'inhomogénéité dû au champ magnétique ont été ajusté. Dans une seconde étape, faisant intervenir les valeurs expérimentales obtenues entre 20 et 50 µs après l'impulsion, on ajuste l'ensemble de l'équation (4-2). Dans ce dernier calcul les trois grandeurs acquises précédemment sont introduites comme des constantes et les deux paramètres caractéristiques de la phase solide sont ajustés à leur tour. L'ensemble des résultats pour des échantillons de différente teneur en eau d'une même résine est reporté

---

1) Nous remercions vivement M. P. Kent, Ingénieur-chimiste, pour toute l'aide et l'assistance qu'il nous a apportée pour la réalisation et la mise au point des programmes de calcul.

Tous les calculs électroniques ont été effectués sur l'ordinateur CDC CYBER 7326 du Centre de Calcul de l'EPFL/Université de Lausanne. Les programmes utilisés sont écrits en langage FORTRAN IV.

Tableau 4.5 : Dosage de l'eau par la méthode de 90° avec la fonction mathématique (4-2), dans une résine échangeuse d'ions Dowex-X4, 50/100 mesh.

$M_{o,S}$	$M_{o,L}$	% H_2O RMN		résidu sec ±0,2
3,33	16,79	61,2		
6,23	15,59	43,9	54,1	45,8
3,74	16,01	57,3		
6,90	14,47	39,6		
3,42	13,98	56,1	48,7	42,6
4,50	14,55	50,3		
6,57	11,15	34,7		
6,11	12,19	38,5	41,6	38,4
3,85	13,05	51,5		
5,78	9,57	34,1		
3,68	10,91	48,2	38,3	34,8
6,22	9,55	32,5		
4,81	8,67	36,1		
5,65	9,11	33,6	33,9	33,3
5,68	8,58	32,1		
7,15	7,12	23,8		
5,00	7,58	32,2	27,5	29,0
6,54	7,55	26,6		
6,01	4,80	20,0		
5,62	4,46	19,9	22,8	26,7
3,45	4,37	28,4		

Conditions de mesure

W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,9 et P.S.D.
Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0348 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

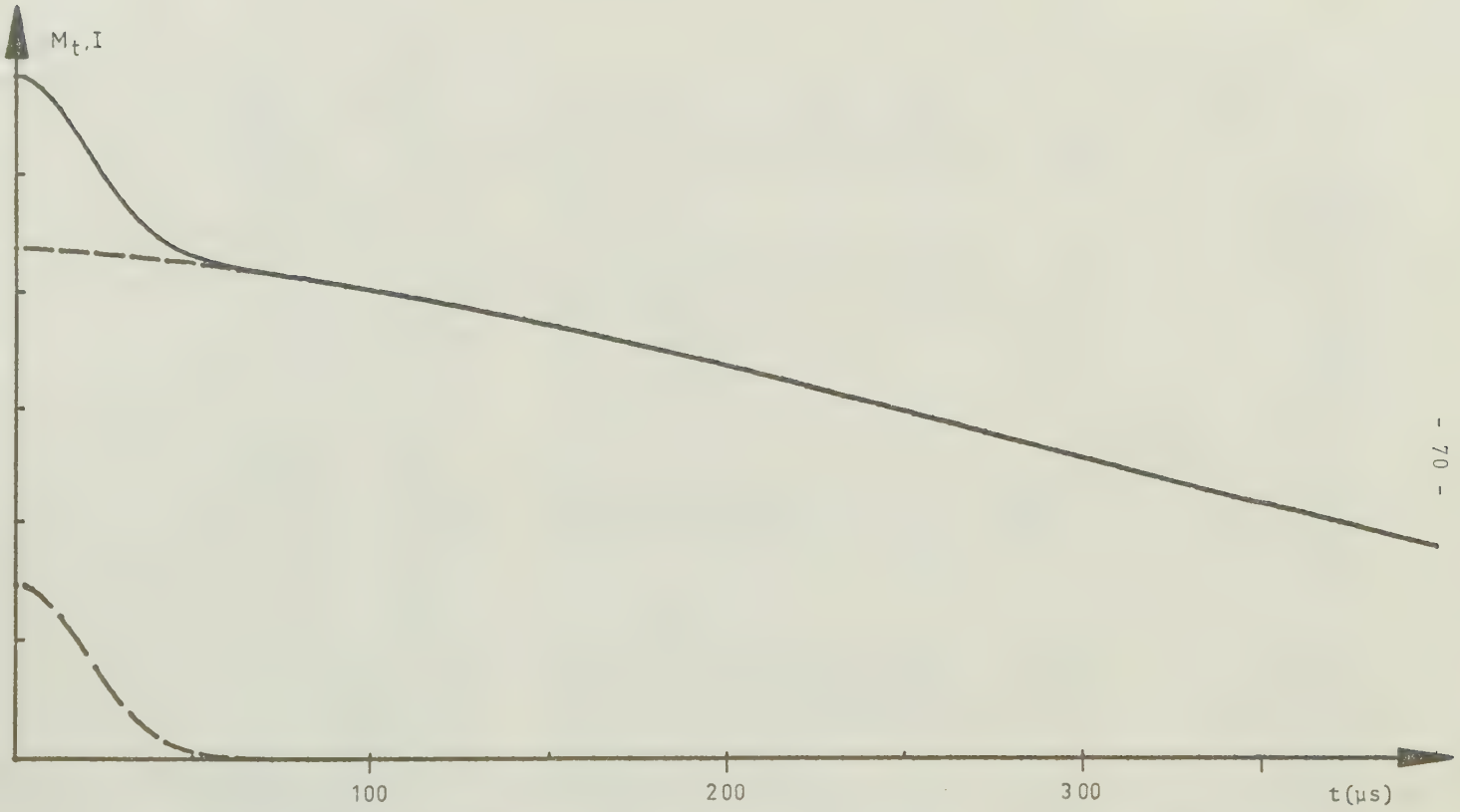


Figure 4.4 : Décroissance expérimentale de la magnétisation I(t) et courbe calculée M(t) selon l'équation (4-2) pour une résine échangeuse d'ions Dowex-X4, 50/100 mesh. (Les deux courbes sont confondues). Résultats de l'ajustement non-linéaire : $M_{o,L}$= 9,11cm; $M_{o,S}$= 5,65cm; $T_{2,L}$= $8{,}5.10^{-4}$s; $T_{2,S}$= $29{,}10^{-5}$s; ΔH= 166mG.

dans le tableau (4.5).

Dans un second procédé de calcul, nous avons utilisé l'ensemble des valeurs expérimentales comprises entre 20 et 350 µs après l'impulsion; cette fois-ci, les cinq variables ont été ajustées en une seule étape dans l'équation (4-2). L'ajustement est meilleur, c'est-à-dire que la différence entre M(t) et I(t) est plus faible; malheureusement, l'accord entre les valeurs calculées et celles obtenues par résidu sec est mauvais.

Les valeurs obtenues pour ΔH, $T_{2,L}$ et $T_{2,S}$ lors des régressions non linéaires (cf. par exemple la légende de la figure 4.4) ne correspondent pas aux valeurs réelles de ces paramètres physiques. En effet, dans nos expériences l'inhomogénéité du champ magnétique est de l'ordre de 40 mG (cf. 5.1) et les temps de relaxation spin-spin sont pour les protons de l'eau et de la résine de l'ordre de 2 et 5.10^{-5} secondes respectivement. La raison de cette discordance est que seule une petite partie du FID a été utilisée pour l'ajustement. La mauvaise reproductibilité des mesures pour un même échantillon est due à une sensibilité extrême de l'allure de la courbe à de très faibles variations du champ magnétique. Ce phénomène rend très aléatoire par extrapolation du FID la détermination du rapport $M_{o,S} / M_{o,L}$.

Afin d'améliorer ces essais de recherche d'une fonction mathématique, nous pensons :

- premièrement qu'il serait préférable de travailler en mode diode, malgré que le signal soit légèrememt déformé, car dans ce cas un très faible déréglage du champ H_o n'influence pas la forme du signal;

- deuxièmement d'utiliser une fonction mathématique plus simple n'ayant pas nécessairement un rapport avec la réalité physique du phénomène mais comportant moins de paramètres à ajuster.

4.2 Dosage de l'eau dans une substance modèle par la méthode de 90°.

Avant de doser l'eau dans des systèmes d'intérêt pratique tels que les pigments et les produits intermédiaires de synthèse, il nous est apparu nécessaire d'étudier en détail le dosage d'une substance modèle. Nous avons choisi comme modèle les résines échangeuses d'ions sulfoniques car la distinction entre la phase solide (réseau tridimensionnel) et la phase liquide (eau) est nette et les deux phases sont immiscibles; d'autre part la structure et la composition de la résine sont bien connues. Nous examinerons en particulier, dans les paragraphes suivants, l'influence de différents paramètres physiques et chimiques de la résine sur le facteur f.

4.2.1 Degré de polymérisation (Cross-linkage).

le degré de polymérisation est exprimé par le pourcentage en divinylbenzène. Nous avons employé des résines Dowex 50/100 mesh chargées (K^+) de teneur en divinylbenzène allant de 1 à 12%. Dans les tableaux (4.6 à 4.10) nous avons reporté les résultats de la détermination du facteur f ainsi que ceux de quelques dosages de l'eau effectués par la méthode de 90° en utilisant ces mêmes facteurs. La comparaison des cinq valeurs de f en fonction de différent degré de polymérisation et de la densité de proton de ces mêmes résines est effectuée dans la figure (4.5). On remarque immédiatement qu'il n'y a pas de liaison apparente entre f et le degré de polymérisation; par contre, on constate que f augmente avec la densité de proton de la résine.

D'après la théorie, les valeurs de f devraient être supérieures ou égales à l'unité. Or, dans toutes les expériences précédentes (fig. 4.5) nous avons obtenu pour f des valeurs plus petites que l'unité. La raison est une légère déformation du signal FID

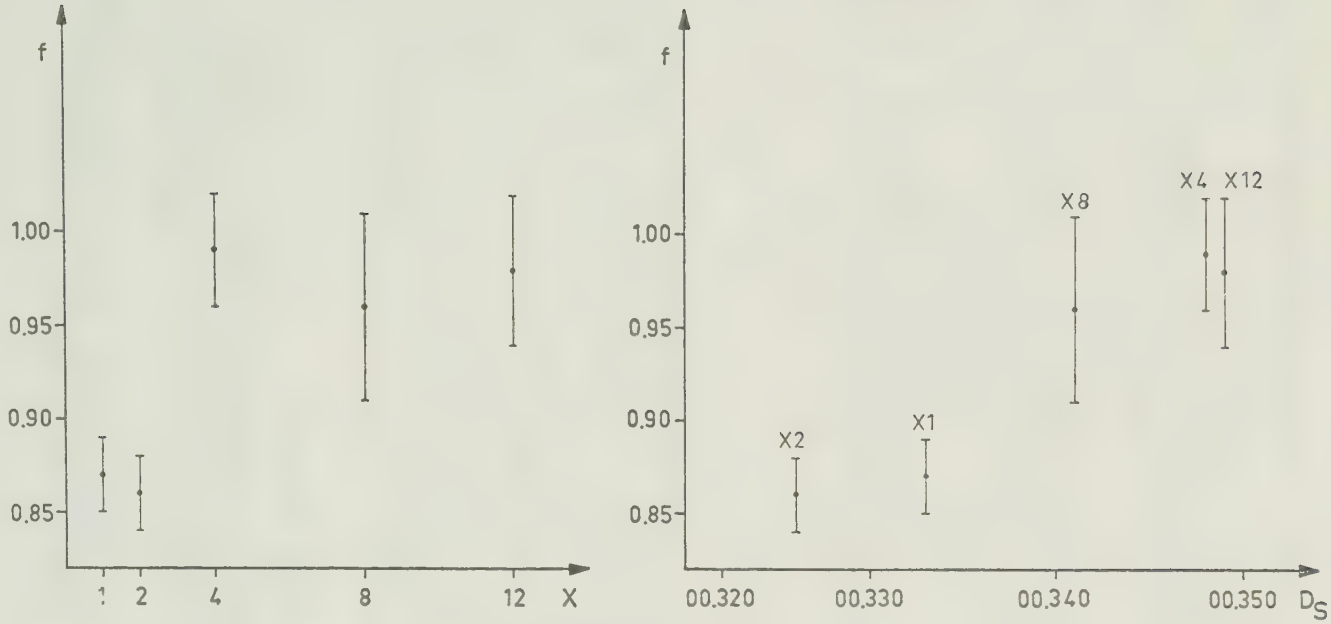


Figure 4.5 : Comparaison des valeurs de f pour des résines échangeuses d'ions ($R\text{-}SO_3$)K, 50/100 mesh, en fonction du degré de polymérisation (X) et de la densité de proton (résumé des tableaux 4.6 à 4.10).

Tableaux 4.6 : Résine ($R\text{-}SO_3$)K, Dowex-X1, 50/100 mesh.

4.6.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
44,4	5,60	12,78	0,856
37,4	6,10	10,15	0,860
31,8	4,87	6,70	0,884
26,7	2,87	3,10	0,889
			$\bar{f}$ = 0,872 ± 0,017

4.6.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
41,5	6,07	12,43	41,3 ± 0,6	- 0,2
34,4	4,72	7,28	34,6 ± 0,7	+ 0,2
29,7	3,32	4,33	30,9 ± 0,9	+ 1,2

4.6.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 110,2 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,4 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,033 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.7 : Résine ($R\text{-}SO_3$)K, Dowex-X2, 50/100 mesh.

4.7.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
45,3	5,80	14,10	0,861
39,5	5,67	10,50	0,830
32,7	5,12	7,47	0,882
26,6	3,45	3,64	0,854
			$\bar{f}$ = 0,857 ± 0,022

4.7.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
42,7	5,58	12,60	43,6 ± 0,8	+ 0,9
36,1	5,55	8,85	35,3 ± 0,8	- 0,8
29,9	3,88	4,77	29,6 ± 0,9	- 0,3

4.7.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,2 et 109,7 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,4 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0326 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.8 : Résine ($R\text{-}SO_3$)K, Dowex-X4, 50/100 mesh.

4.8.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
45,8	4,88	13,32	1,014
38,4	4,85	9,42	0,975
33,3	3,82	5,83	0,957
26,7	2,00	2,32	0,998
			$\bar{f}$ = 0,986 ± 0,025

4.8.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
42,6	4,95	12,05	43,6 ± 0,6	+ 1,0
34,8	4,48	7,28	34,1 ± 0,8	- 0,7
29,0	3,15	4,00	28,7 ± 1,0	- 0,3

4.8.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 109,9 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,3 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0348 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.9 : Résine ($R\text{-}SO_3$)K, Dowex-X8, 50/100 mesh.

4.9.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
40,8	5,43	12,35	1,020
39,2	5,57	10,78	0,921
35,5	4,90	8,10	0,922
27,9	3,20	3,95	0,979
			$\bar{f}$ = 0,960 ± 0,048

4.9.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
37,5	5,25	9,47	36,6 ± 1,3	- 0,9
31,8	3,47	4,97	31,4 ± 1,3	- 0,4

4.9.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,2 et 110,1 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 4,9; R.R.= 10⁻; sensit.= 4,3 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0341 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.10 : Résine $(R\text{-}SO_3)K$, Dowex-X12, 50/100 mesh.

4.10.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
38,5	5,28	10,15	0,965
34,3	3,87	6,59	1,025
33,8	2,66	4,32	0,998
25,6	1,99	2,05	0,940
			$\bar{f}$ = 0,982 ± 0,037

4.10.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
36,2	5,12	8,73	35,3 ± 1,0	- 0,9
29,3	2,30	2,98	29,3 ± 1,4	0,0

4.10.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,2 et 109,7 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,1 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0349 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.11 : Résine $(R\text{-}SO_3)K$, Dowex-X4, 50/100 mesh.

4.11.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
45,8	4,45	15,25	1,270
38,4	4,88	11,92	1,227
33,3	4,55	9,00	1,242
26,7	3,30	4,78	1,246
			$\bar{f}$ = 1,246 ± 0,018

4.11.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
42,6	4,65	13,67	42,5 ± 0,7	- 0,1
34,8	4,57	9,87	35,2 ± 0,6	+ 0,4
29,0	4,48	7,33	29,1 ± 0,6	+ 0,1

4.11.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 5,8 et 109,3 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,9 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0348 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableau 4.12 : Détermination de la teneur en eau en détection diode et P.S.D. pour trois échantillons de résine échangeuse d'ions ($R\text{-}SO_3$)K, Dowex-X4, 50/100 mesh (résumé des tableaux 4.8 et 4.11).

% H_2O déterminé				
par résidu sec	par RMN à impulsion [a]			
	Diode avec f = 0,986		P.S.D. avec f = 1,246	
	% H_2O	écart [b]	% H_2O	écart [b]
42,6	43,6	+ 1,0	42,5	- 0,1
34,8	34,1	- 0,7	35,2	+ 0,4
29,0	28,7	- 0,3	29,1	+ 0,1

a) cf. tableaux 4.8 et 4.11

b) par rapport à la teneur en eau obtenue par la méthode de résidu sec.

lorsqu'on travaille en détection diode. Pour vérifier ce point nous avons effectué une série de mesures en détection de phase, P.S.D. (tableaux 4.11). Le tableau (4.12) résume, à titre de comparaison, les résultats acquis en détection diode (tableaux 4.8) et P.S.D. pour des échantillons de teneur en eau différente de la même résine échangeuse d'ions. On constate que les signaux obtenus par détection de phase, c'est-à-dire non redressés, conduisent à une valeur supérieure à l'unité de f. La précision des résultats est également meilleure dans ce dernier mode de détection, mais il ne faut pas oublier qu'en mode diode la détérioration du champ magnétique en fonction du temps se répercute moins sur la précision des dosages.

4.2.2 Grosseur des grains.

Nous avons employé des résines sulfoniques chargées (K^+) de grosseur de grains allant de 20/50 à 200/400 mesh. Dans les tableaux (4.9 et 4.13 à 4.15) nous avons reporté les résultats de la détermination du facteur f ainsi que ceux de quelques dosages de l'eau effectués par la méthode de 90° en utilisant ces mêmes facteurs. La comparaison entre les quatre valeurs de f pour différente grosseur des grains est reportée dans le tableau (4.16). Nous constatons que le facteur f est apparemment indépendant du nombre de mesh; d'autre part, à cause des incertitudes de mesure sur D_S^K et f nous ne pouvons rien conclure, dans ce cas, quant à l'interdépendance de ces deux paramètres.

Tableau 4.16 : Comparaison des valeurs de f pour les résines échangeuses d'ions ($R\text{-}SO_3$)K, Dowex-X8, en fonction de la grosseur des grains (résumé des tableaux 4.9 et 4.13 à 4.15).

Nombre de mesh	D_S^K (g de H/g de résine séche)	f
20/50	0,0347	0,98 ± 0,03
50/100	0,0341	0,96 ± 0,05
100/200	0,0347	0,93 ± 0,02
200/400	0,0353	0,99 ± 0,02

4.2.3 Nature du cation chargé.

Le but des expériences suivantes est de mettre en évidence non seulement les effets de la nature du cation chargé sur la valeur de f mais, d'une manière générale, dans quelle mesure la RMN à impulsions basse résolution peut être appliquée à

Tableaux 4.13 : Résine ($R\text{-}SO_3$)K, Dowex-X8, 20/50 mesh.

4.13.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
41,6	4,40	10,21	1,016
37,6	4,82	9,25	0,994
33,5	3,77	5,75	0,945
26,9	2,37	2,75	0,985
			$\bar{f}$ = 0,985 ± 0,030

4.13.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ.cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
35,2	4,85	8,27	35,1 ± 0,9	- 0,1
30,4	3,87	5,30	30,3 ± 0,9	- 0,1

4.13.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,2 et 110,0 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 4,9; R.R.= 10s; sensit.= 4,2 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0347 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.14 : Résine ($R-SO_3$)K, Dowex-X8, 100/200 mesh.

4.14.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
41,2	4,62	9,60	0,927
36,7	3,85	6,53	0,915
31,5	3,10	4,25	0,931
19,4	4,12	3,07	0,967
			$\bar{f}$ = 0,935 ± 0,022

4.14.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
34,3	3,90	6,13	34,4 ± 0,9	+ 0,1
27,7	2,25	2,70	28,6 ± 1,3	+ 0,9

4.14.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 109,4 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,2 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0347 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

Tableaux 4.15. : Résine ($R-SO_3$)K, Dowex-X8, 200/400 mesh.

4.15.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
40,6	5,20	11,45	1,020
38,2	5,42	10,18	0,966
33,9	3,42	5,40	0,976
27,1	2,37	2,75	0,992
			$\bar{f}$ = 0,988 ± 0,024

4.15.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
35,9	3,82	6,57	35,6 ± 0,9	- 0,3
31,2	3,05	4,45	31,9 ± 1,0	+ 0,7

4.15.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 110,2 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 4,3 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0353 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.1).

l'analyse de substances contenant des cations paramagnétiques. Ces cations peuvent être présents en quantité appréciable ou en trace sous forme d'impuretés.

Nous avons enregistré le FID d'une résine chargée de Gd^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+} (fig. 4.6). Pour le gadolinium et le manganèse les temps de relaxation des deux phases deviennent tellement courts que la majeure partie de la décroissance de la magnétisation des protons a lieu pendant le temps mort du récepteur. Dans le cas du cuivre et du fer il n'a pas été possible de discerner la contribution des protons de la phase solide de celle des protons de la phase liquide dans le FID.

Par contre, pour le cobalt et le nickel l'influence du métal paramagnétique sur le temps de relaxation T_2 des protons étant moins grand, un dosage de l'eau est possible (tableaux 4.17). Remarquons tout d'abord que lors du dosage de l'eau dans la résine chargée (Ni^{2+}), la mesure de ℓ a été effectuée 80 µs après la fin du temps mort au lieu de 110 µs comme dans les résines chargées (K^+). Ce temps ne peut malheureusement pas être raccourci si on veut éviter une contribution trop importante de la décroissance de la magnétisation des protons du solide à ℓ. La valeur anormalement basse observée pour f (0,755) est due au fait que les protons de la phase liquide se sont déjà partiellement relaxés lors de la mesure de ℓ.

Pour terminer, nous avons testé la méthode sur une résine chargée H^+ (tableaux 4.18). La précision est du même ordre que pour les résines (K^+) et la valeur de f est également proche de l'unité.

4.2.4 Sensibilité de la méthode.

Nous montrerons (cf. 4.3) que la méthode de 90° permet le dosage d'échantillons contenant jusqu'à 70° d'eau. A l'autre extrême, pour connaître les limites de la sensibilité de cette

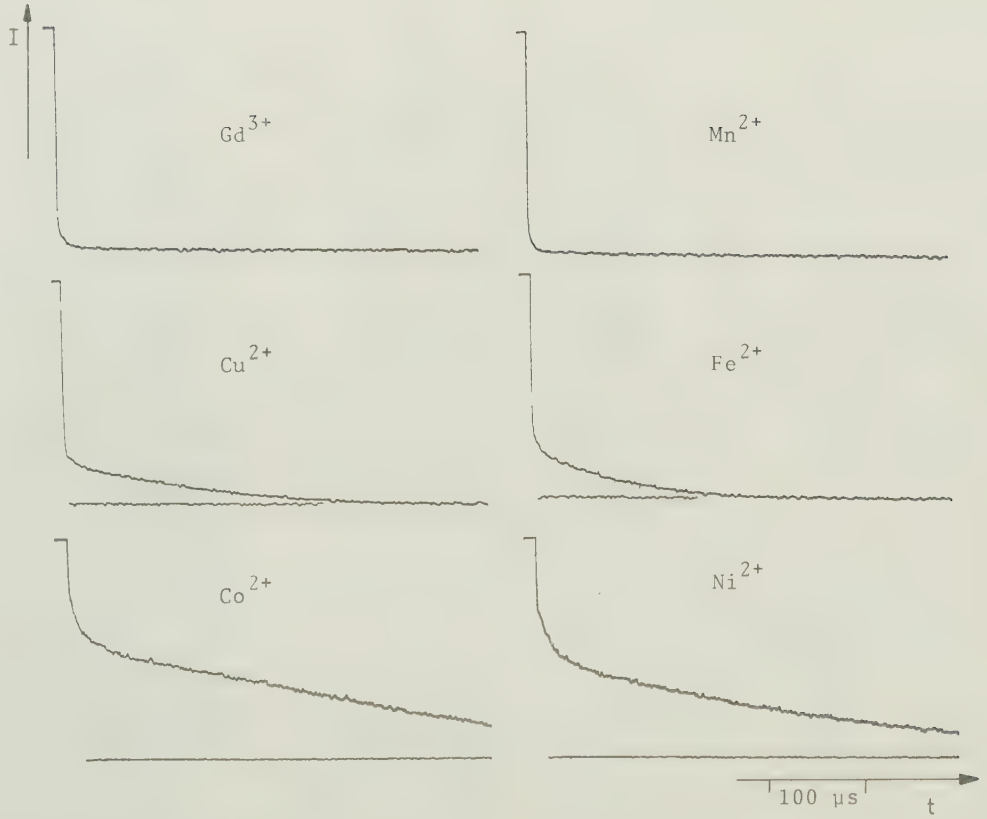


Figure 4.6 : FID d'une résine Dowex-X8, 50/100 mesh, chargée de différents cations paramagnétiques et contenant environ 40% d'eau.

Tableaux 4.17 : Résine $(R\text{-}SO_3)_2Ni$, Dowex-X8, 50/100 mesh.

4.19.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
43,9	6,88	12,78	0,760
39,2	6,58	9,77	0,738
32,6	6,85	7,98	0,772
29,5	7,85	7,70	0,752
			$\bar{f}$ = 0,755 ± 0,014

4.17.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
41,2	6,64	10,98	41,2 ± 0,6	0,0
35,9	6,48	8,38	35,4 ± 0,6	- 0,5
30,7	7,52	8,22	31,7 ± 0,6	+ 1,0

4.17.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 5,9 et 80,0 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 6,3; R.R.= 1s; sensit.= 4,6 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0356 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.2).

Tableaux 4.18 : Résine $(R\text{-}SO_3)H$, Dowex-X8, 50/100 mesh.

4.18.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f[a]
44,1	5,62	13,10	1,024
38,3	5,38	10,22	1,045
32,3	5,92	8,63	1,021
26,9	5,42	6,07	0,992
			$\bar{f}$ = 1,020 ± 0,022

a) déterminé selon l'équation (8-8).

4.18.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O[a] par RMN	écart
41,0	5,93	11,55	39,6 ± 0,8	- 0,5
35,9	5,58	9,40	36,0 ± 0,7	+ 0,1
29,2	5,50	6,72	28,2 ± 0,8	- 1,0

a) déterminé selon l'équation (8-9).

4.18.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 5,8 et 110,3 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A. = 5,0; R.R. =10s; sensit. = 4,5 et diode.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0459 g de H/g de résine sèche (cf. 8.3.3).

Tableaux 4.19 : Résine ($R-SO_3$)K, Dowex-X8, 50/100 mesh.

4.19.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
16,3	6,55	11,10	2,671
11,2	6,97	7,45	2,603
7,8	6,22	4,68	2,730
3,7	7,10	2,42	2,723
			$\bar{f}$ = 2,682 + 0,060

4.19.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
13,4	6,02	8,55	14,0 ± 0,4	+ 0,6
9,5	5,05	5,15	10,4 ± 0,3	+ 0,9
6,8	5,32	2,87	5,8 ± 0,2	- 1,0

4.19.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 12,7 et 106,1 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,0; R.R.= 10s; sensit.= 5,2 et diode.

Les calculs ont été effectuées avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0341 g de H/g de résine sèche.

méthode, nous avons dosé l'eau dans une résine chargée K^+ contenant de 4 à 16% d'eau (tableaux 4.19). Afin d'obtenir ces résultats il est nécessaire d'amplifier davantage le signal FID ce qui a pour conséquence d'augmenter le bruit de fond d'une part et de nous placer dans une zone où l'intégrateur du Minispec est à la limite de la linéarité d'autre part. Dans ces conditions, la précision des mesures reste de ± 1% sur la teneur absolue en eau.

Le dosage de substances contenant moins de 5% d'eau est probablement réalisable par cette méthode quoique certainement plus délicat.

4.3 Dosage de l'eau dans les pigments et les produits intermédiaires de synthèse.[1)]

Nous avons appliqué la méthode de 90° au dosage de l'eau dans quelques produits d'intérêt pratique. Les pigments et les produits intermédiaires de synthèse analysés sont de qualité technique, c'est-à-dire qu'ils peuvent contenir des impuretés minérales ou organiques. Nous connaissons peu de choses sur leurs propriétés physiques ou chimiques, c'est pourquoi nous n'avons pas pu déterminer l'origine de certaines anomalies ou la cause de quelques résultats négatifs lors des analyses. Les paramètres physiques de ces produits sont reportés dans le tableau (4.20).

Les résultats pour le N-Ethylcarbazole, le 2,6-Dichloro-4-nitro 1-aminobenzène et le 2-Amino-4,6-dinitrophénol sont reportés dans les tableaux (4.21 à 4.23). Dans les trois cas, nous avons

---

1) Nous remercions vivement la maison SANDOZ de nous avoir fourni les pigments et les produits intermédiaires de synthèse.

Tableau 4.20 : Quelques paramètres physiques des pigments et des produits intermédiaires de synthèse.

	Formule brute	Poids moléculaire	D_S (g de H/g de produit sec)	Teneur en eau produit brut[a]	Teneur en eau après tamisage[b]
N-Ethylcarbazole	$C_{14}H_{13}N$	195	0,0667	20%	2%
2,6-Dichloro-4-nitro-1-aminobenzène	$C_6H_4Cl_2N_2O_2$	207	0,0193	54%	32%
2-Amino-4,6-dinitrophénol	$C_6H_5O_5N_3$	199	0,0251	40%	17%
4-Ethoxy-3-nitro-1-acétylaminobenzène	$C_{10}H_{12}N_2O_4$	224	0,0536	65%[c] 69%[d]	59%

a) selon l'indication de SANDOZ

b) cf. 5.2.3

c) par la méthode du résidu sec

d) par la méthode de Karl-Fischer

Tableau 4.20 (suite) : Quelques paramètres physiques des pigments et des produits intermédiaires de synthèse.

	Formule brute	Poids moléculaire	D_S (g de H/g de produit sec	Teneur en eau	
				produit brut[a]	après tamisage[b]
Acide 4'-amino-4-nitro-stilbène-2,2'-disulfonique	$C_{14}H_{12}O_8N_2S_2$	400	0,0300	35%	20%
1-Amino-2-bromo-4,6-dinitrobenzène	$C_6H_4N_3O_4Br$	262	0,0153	30%	25%
Brun jaune Foron S-2RFL SANDOZ	$C_{19}H_{17}N_5O_4Cl_2$	450	0,0378	76%	55%
Bleu marine Foron S-2GL SANDOZ (pigment brut)	$C_{24}H_{27}N_6O_{10}Br$	639	0,0422	51%[c] 42%[d]	51%

a) selon l'indication de SANDOZ

b) cf. 5.2.3

c) par la méthode du résidu sec

d) par la méthode de Karl-Fischer

dû utiliser comme méthode d'analyse de référence celle de Karl-Fischer et non celle du résidu sec : le premier produit a un point de fusion bas (68 °C) le second se volatilise à l'étuve et l'acide picramique sec explose sous l'effet d'un choc ou du frottement. On remarque que la reproductibilité de la méthode de 90° est du même ordre que celle de Karl-Fischer. Pour ces trois produits, le dosage par la RMN à impulsions convient très bien, les écarts étant inférieurs ou égaux au pourcent.

Pour le 4-Ethoxy-3-nitro-1-acétylamino benzène le dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fischer et la détermination du résidu sec conduisent à des résultats numériquement différents. Pour cette raison, nous avons étalonné la méthode RMN par rapport à chacune de ces deux méthodes de référence (tableaux 4.24 et 4.25). Les facteurs f sont évidemment différents, mais la précision et les écarts sont, dans les deux cas, excellents.

Dans le cas de l'acide 4'-Amino-4-nitrostilbène-2,2'-disulfonique (tableau 4.26) on constate que le facteur f n'est pas constant. L'augmentation de f avec la teneur en eau ne peut pas être attribuée à la solubilité relativement importante (environ 10%) du produit dans l'eau (cf. 8.2 remarque a). Par contre, on s'attend à une telle augmentation s'il y a un échange rapide de protons entre des groupements fonctionnels appartenant à la phase solide ($-SO_3H$, $-NH_2$) et l'eau. Pour doser ce produit nous avons construit une courbe d'étalonnage en portant les rapports s'/ℓ en fonction de la teneur en eau de l'échantillon (fig. 4.7). Les résultats des dosages (tableaux 4.26) sont satisfaisants mais leurs obtentions moins aisées.

Le 1-Amino-2-bromo-4,6-dinitrobenzène ne se prête pas au dosage de l'eau par la RMN à impulsion (tableau 4.27). La première raison est la faible densité de proton, D_S, dans la phase solide qui conduit à des rapports s'/ℓ petits et difficilement mesurables avec précision. La seconde raison est un temps de relaxation spin-spin particulièrement court des protons de la

Tableau 4.27 : Résultats d'essais en vue de dosage de 1-Amino-2-bromo-4,6-dinitrobenzène par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,20	ℓ(cm) ±0,10	s'/ℓ	f
23,3	1,12	4,97	0,225	2,013
31,1	1,29	7,44	0,173	1,763
35,5	1,71	8,86	0,193	1,295
40,1	1,70	11,62	0,146	1,411
45,2	1,61	11,54	0,139	1,201
49,6	1,69	13,84	0,122	1,147
55,2	1,69	13,47	0,125	0,896
59,6	1,59	13,62	0,117	0,795

phase solide; cette situation a pour conséquence que la relaxation de ces protons est déjà très importante à la fin du temps mort; on obtient alors des valeurs élevées pour f ce qui conduit à une mauvaise précision pour le rapport s/ℓ obtenu par extrapolation. Le facteur f n'étant pas constant, il n'est pas possible d'utiliser la méthode habituelle de calcul qui nécessite $\bar{f}$. D'autre part, la méthode exposée précédemment et qui consiste à établir une courbe d'étalonnage, s'est révélée infructueuse en raison de la très grande incertitude sur les rapports s'/ℓ.

Le dosage du colorant "Brun jaune Foron S-2RFL SANDOZ" a été effectué par la méthode de 90° et les résultats reportés dans les tableaux (4.28) donnent satisfactions.

Comme le montre le tableau (4.20) le dosage de l'eau dans le colorant "Bleu marine Foron S-2GL SANDOZ" (pigment brut) par la méthode du résidu sec ou par le réactif de Karl-Fischer conduit à des résultats numériquement différents. Dans nos

Tableaux 4.21 : N-Ethylcarbazole.

4.21.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,7	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
54,5	4,95	12,83	1,298
43,3	6,45	10,56	1,287
35,3	6,77	7,60	1,235
31,0	5,07	4,77	1,257
18,5	8,27	3,88	1,241
			$\bar{f}$ = 1,264 ± 0,028

4.21.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,7	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
50,9	5,85	13,12	51,6 ± 0,7	+ 0,7
37,2	6,79	8,64	37,7 ± 0,7	+ 0,5
23,3	8,12	4,90	22,3 ± 0,6	- 1,0
12,7	8,25	2,52	12,7 ± 0,5	0,0

4.21.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,7 et 109,7 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A. = 4,8; R.R. = 10s; sensit. = 4,2 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0667 g de H/g de produit sec.

Tableaux 4.22 : 2,6-Dichloro-4-nitro-1-aminobenzène.

4.22.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,5	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
53,5	2,53	14,92	0,893
49,2	2,48	12,17	0,877
39,1	2,53	7,62	0,813
25,9	3,43	5,62	0,813
19,7	0,88	1,08	0,869
			$\bar{f}$ = 0,853 ± 0,037

4.22.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,5	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
56,1	2,13	13,15	55,7 ± 1,6	+ 0,4
45,9	2,13	8,80	45,7 ± 1,6	- 0,2
30,6	4,27	9,75	31,7 ± 1,1	+ 1,1

4.22.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 5,6 et 110,5 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,1; R.R.= 10s; sensit.= 4,1 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0193 g de H/g de produit sec.

Tableaux 4.23 : 2-Amino-4,6-dinitrophénol (acide picramique).

4.23.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,9	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
51,4	2,68	14,40	1,150
48,2	2,72	13,65	1,221
37,7	2,97	9,33	1,173
28,0	1,77	3,72	1,221
			$\bar{f}$ = 1,191 ± 0,036

4.23.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,9	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
42,4	3,27	12,58	42,2 ± 1,1	- 0,2
31,7	1,80	4,27	31,0 ± 1,4	- 0,7
24,4	1,85	3,23	24,9 ± 1,3	+ 0,5

4.23.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,2 et 110,0 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,9; R.R.= 10s; sensit.= 4,3 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0251 g de H/g de produit sec.

Tableaux 4.24 : 4-Ethoxy-3-nitro-1-acétylamino benzène (méthode de référence : résidu sec).

4.24.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O[a] par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
58,4	4,87	14,80	1,046
55,1	4,16	11,05	1,045
53,8	4,33	10,97	1,048
47,0	4,12	7,97	1,052
28,4	3,25	2,75	1,029
			$\bar{f}$ = 1,044 ± 0,009

a) séchage 1 h. 45 à 105/110 °C.

4.24.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O[a] par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
55,7	4,45	12,05	55,6 ± 0,6	- 0,1
50,0	4,45	9,73	50,3 ± 0,6	+ 0,3
34,4	2,88	3,25	34,3 ± 1,1	- 0,1
8,3	5,35	1,05	8,3 ± 0,7	0,0

a) séchage 1 h. 45 à 105/110 °C.

4.24.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,6 et 111,0 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 4,8; R.R.= 10s; sensit.= 4,5 et P.S.D.
Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0536 g de H/g de produit sec.

Tableaux 4.25 : 4-Ethoxy-3-nitro-1-acétylamino benzène (méthode de référence : Karl-Fischer).

4.25.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,7	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
55,6	4,87	14,80	1,170
51,9	4,16	11,05	1,189
50,8	4,33	10,97	1,182
44,0	4,12	7,97	1,188
26,1	3,25	2,75	1,156
			$\bar{f}$ = 1,177 ± 0,014

4.25.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,7	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
52,9	4,45	12,05	52,6 ± 0,7	- 0,3
47,1	4,45	9,73	47,3 ± 0,2	+ 0,2
31,1	2,88	3,25	31,6 ± 1,0	+ 0,5
7,6	5,35	1,05	7,4 + 0,7	- 0,2

4.25.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,6 et 111,0 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 4,8; R.R.= 10s; sensit.= 4,5 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0536 g de H/g de produit sec.

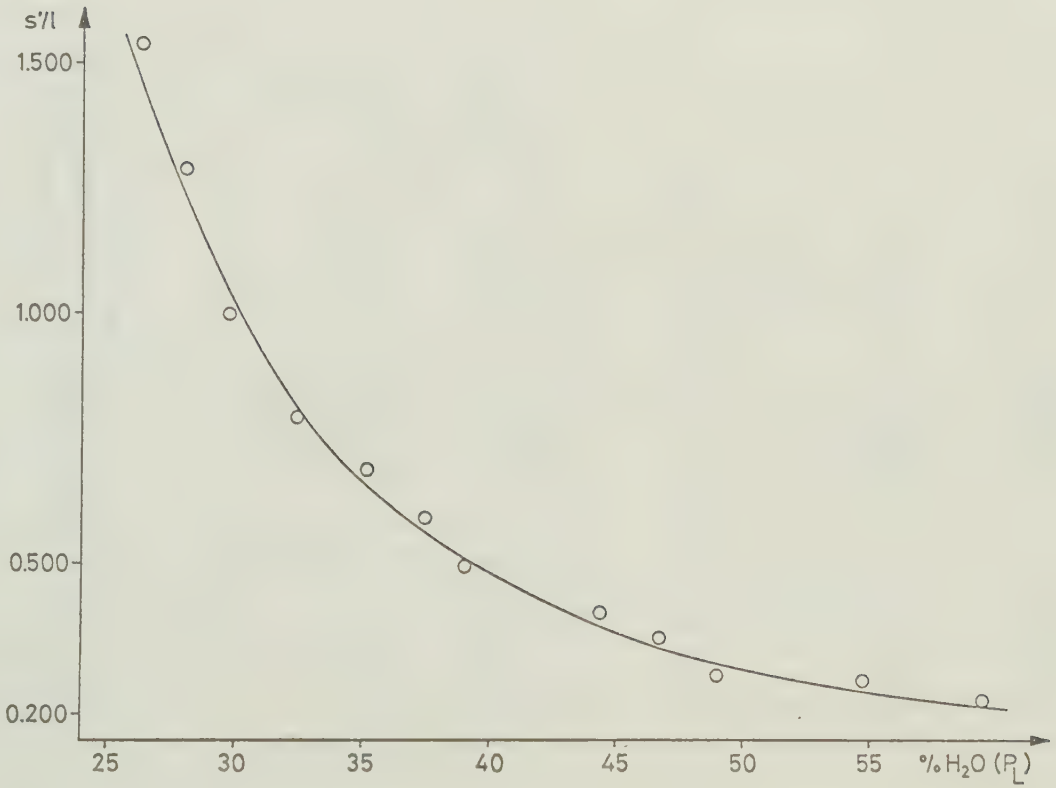


Figure 4.7 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'acide 4'-amino-4-nitrostilbène-2,2'-disulfonique.

Tableaux 4.26 : Acide 4'-Amino-4-nitrostilbène-2,2'-disulfonique.

4.26.1 : Détermination de la droite d'étalonnage [a].

% H_2O [b] par résidu sec ±0,3	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	s'/ℓ	f
59,5	3,55	16,00	0,222	0,829
54,8	3,53	13,65	0,259	0,860
49,0	3,64	12,47	0,292	0,962
46,7	4,19	12,15	0,345	0,893
44,4	4,10	10,37	0,395	0,856
39,1	5,26	10,53	0,499	0,844
37,3	6,27	10,72	0,585	0,776
35,0	6,41	9,43	0,680	0,737
32,6	5,28	6,67	0,792	0,704
29,9	4,75	4,75	1,000	0,633
27,9	5,37	4,17	1,288	0,542
26,2	2,23	1,45	1,538	0,495

a) la droite : $s'/\ell = f(\%H_2O)$, cf. figure (4.7).

b) séchage 24 h. à 104/106 °C.

4.26.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°, avec une droite d'étalonnage.

% H_2O par résidu sec ±0,3	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	s'/ℓ	% H_2O par résidu sec	écart
57,1	3,31	14,09	0,235	56,0 ± 0,6	- 1,1
35,5	6,22	9,72	0,640	35,5 ± 0,4	0,0
31,2	5,40	5,54	0,975	30,4 ± 0,4	- 0,8

a) séchage 24 h. à 104/106 °C.

4.26.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 109,0 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,5; R.R.= 10s; sensit.= 4,1 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,030 g de H/g de produit sec.

Tableaux 4.28 : Brun jaune Foron S-2RFL SANDOZ

4.28.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O[a] par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
69,7	2,63	13,55	0,763
61,0	2,40	7,80	0,710
55,8	2,42	6,83	0,760
45,6	2,48	4,40	0,720
35,5	2,35	3,00	0,789
			$\bar{f}$ = 0,748 ± 0,033

a) séchage 24 h. à 104/106 °C.

4.28.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par résidu sec ±0,2	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
65,8	2,42	10,50	66,4 ± 1,4	+ 0,6
50,7	2,22	5,15	51,4 ± 1,6	+ 0,7
41,9	2,70	4,27	41,8 ± 1,5	- 0,1

a) séchage 24 h. à 104/106 °C.

4.28.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 5,6 et 110,2 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 5,5; R.R.= 10s; sensit.= 4,4 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0378 g de H/g de produit sec.

Tableaux 4.29 : Bleu marine Foron S-2GL SANDOZ; pigment brut (méthode de référence : résidu sec).

4.29.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par résidu sec ±0,3	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
50,8	3,01	9,73	1,191
48,2	3,19	9,38	1,200
45,9	3,33	8,76	1,179
44,2	3,13	7,82	1,197
41,5	3,64	8,03	1,181
37,6	3,45	6,35	1,160
29,7	2,28	2,93	1,155
			$\bar{f}$ = 1,180 ± 0,018

a) séchage 1 h. 45 à 105/110 °C.

4.29.1 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O[a] par résidu sec ±0,3	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
49,2	3,15	9,40	49,0 ± 0,9	- 0,2
46,4	3,32	9,10	46,9 ± 0,9	+ 0,5
40,4	2,64	5,60	40,6 ± 1,1	+ 0,2

a) séchage 1 h. 45 à 105/110 °C.

4.29.2 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 108,1 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A.= 4,9; R.R.= 10s; sensit.= 4,4 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0422 g de H/g de produit sec.

Tableaux 4.30 : Bleu marine Foron S-2GL SANDOZ; pigment brut (méthode de référence : Karl-Fischer).

4.30.1 : Détermination du facteur f.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,9	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	f
48,1	3,01	9,73	1,327
45,0	3,19	9,38	1,365
43,5	3,33	8,76	1,297
42,2	3,13	7,82	1,300
39,6	3,64	8,03	1,278
35,6	3,45	6,35	1,265
28,3	2,28	2,93	1,236
			$\bar{f}$ = 1,295 ± 0,042

4.30.2 : Dosage de l'eau par la méthode de 90°.

% H_2O par Karl-Fischer ±0,9	s'(cm) ±0,10	ℓ(cm) ±0,10	% H_2O par RMN	écart
46,8	3,15	9,40	46,7 ± 1,2	- 0,1
45,1	3,32	9,10	44,6 ± 1,1	- 0,5
39,0	2,64	5,60	38,4 ± 1,0	- 0,6

4.30.3 : Conditions de mesure

Les mesures de s' et ℓ ont été effectuées 6,1 et 108,1 µs respectivement après la fin du temps mort. Les conditions expérimentales étaient : W.A. = 4,9; R.R. = 10s; sensit. = 4,4 et P.S.D.

Les calculs ont été effectués avec D_L = 0,1111 g de H/g d'eau et D_S = 0,0422 g de H/g de produit sec.

analyses nous avons employé les deux procédés comme méthode de référence et avons reporté les résultats sur les tableaux (4.29 et 4.30).

Ce même produit a été analysé deux mois plus tard; nous avons obtenu une valeur pour $\bar{f}$ de 1,171 ± 0,020 qui, comparée à celle représentée dans le tableau (4.29.1), montre la stabilité à long terme des mesures.

4.4 Conclusions.

La RMN à impulsions basse résolution permet la détermination du rapport des concentrations de spins dans un mélange de deux phases solide et liquide. Le phénomène à la base des différentes méthodes de mesure (application d'une impulsion unique ou de séquences d'impulsions) est toujours le même. La distinction entre les deux types de spins est basée sur la différence des temps de relaxation spin-spin T_2 (méthode de 90^o et méthode de l'écho de spins $90^o - \tau - 180^o$) ou des temps de relaxation spin-réseau T_1 (méthode de $90^o - \tau - 90^o$) des protons de la phase solide et de ceux de la phase liquide. Comme l'analyse d'un échantillon par la méthode de $90^o - \tau - 90^o$ est longue et fastidieuse [73.2] nous ne l'avons pas abordée dans ce travail qui a pour but essentiel la mise au point d'une méthode de dosage rapide.

La comparaison de la méthode de 90^o, avec celle de l'écho de spins a été effectuée avec une résine échangeuse d'ions comme substance modèle. Il apparaît que les deux méthodes sont également précises, avec toutefois un léger avantage pour la première méthode concernant le réglage du spectromètre; pour l'obtention d'un bon signal d'écho, ce réglage est non seulement plus délicat, mais il est surtout beaucoup plus sensible à la détérioration du champ magnétique avec le temps qu'un FID.

Les avantages et les inconvénients de la méthode de 90° ont été dégagés par une étude détaillée de la substance modèle, ainsi que des produits techniques tels que des produits intermédiaires de synthèse et des pigments. Le degré de réticulation et la grosseur des grains des résines échangeuses d'ions n'affecteront pas directement la valeur du facteur de correction f; par contre, f diminue avec la densité de proton de la résine. La nature du cation chargé, s'il est paramagnétique, modifie non seulement le facteur f, mais nécessite un nouveau choix des points de mesure sur le signal FID. L'aspect physique ou plus exactement l'homogénéité des échantillons est essentielle pour un dosage précis; dans le cas des produits contenant beaucoup d'eau et qui se présentent sous forme d'une pâte, il faut travailler suffisamment rapidement pour éviter une sédimentation (exemple : 1-amino-2-bromo-4,6-dinitrobenzène). La méthode est d'autant plus précise que les densités de proton, D_S et D_L, des phases solide et liquide sont grandes, puisque c'est la concentration en protons qui est la grandeur mesurée; c'est probablement la petite valeur de D_S qui est l'une des causes des résultats négatifs du dosage du 1-amino-2-bromo-4,6-dinitrobenzène, ainsi que du dosage peu précis du 2,6-dichloro-4-nitro-1-aminobenzène.

Une fois déterminée, la valeur du facteur f reste invariable pour le même produit à condition que la teneur en impuretés majeures ou en traces de certains cations très paramagnétiques ne varie pas d'un lot à l'autre. Par exemple, nous avons obtenu une valeur de $\bar{f}$ égale à 1,180 ± 0,018 pour le colorant bleu marine Foron S-2GL SANDOZ sous sa forme pressée (tableaux 4.29). Deux mois plus tard nous avons remesuré une nouvelle série d'échantillons du même pigment et obtenu une valeur pour $\bar{f}$ de 1,171 ± 0,020, ce qui montre que nous aurions pu procéder au dosage sans redéterminer le facteur de correction.

La précision des résultats est d'autant meilleure que la méthode de référence est plus précise. Dans nos expériences la méthode de 90° conduit à des résultats de reproductibilité

comparable à la méthode du résidu sec et supérieure au dosage selon Karl-Fischer.

Avec l'équipement actuel, c'est-à-dire en traçant la courbe de décroissance sur un enregistreur et en mesurant s' et ℓ, la durée d'une mesure et le dépouillement du résultat sont d'environ 3 minutes. Ce temps peut être ramené à 6 secondes par l'utilisation de l'accessoire [73.3], déjà décrit, qui a pour fonction de relever automatiquement s' et ℓ et d'afficher directement la teneur en eau (à la condition de fournir une valeur de f).

Enfin, notons que les résultats encourageants obtenus à l'aide du modèle mathématique permettent de supposer qu'avec un champ plus homogène ($\Delta H \simeq 20$ mG) et une fonction mathématique mieux adaptée aux FID des substances solides, on peut rendre la méthode de 90^{o} indépendante d'une méthode d'étalonnage et diminuer le temps de réponse à quelques secondes.

En résumé, la RMN à impulsions basse résolution est appropriée au dosage de l'humidité dans des solides dans un intervalle de quelques pour cent à environ 70% d'eau. La méthode est rapide avec un temps de réponse de quelques secondes, elle ne nécessite aucun traitement préalable de l'échantillon, elle est facile à utiliser et non-destructive.

5 PARTIE EXPERIMENTALE

5.1 Description de l'appareillage.

Nous avons utilisé le spectromètre de ^{1}H-RMN à impulsions Minispec p20 de BRUKER-PHYSIK[1)] travaillant à une fréquence de 20 MHz (fig. 5.1). Le champ magnétique est fourni par un aimant permanent thermostatisé de 4,69 kG équipé d'une tête de mesure pouvant recevoir des tubes de verres jusqu'à un diamètre extérieur de 10 mm. L'inhomogénéité du champ sur le volume de l'échantillon placé dans un tube de 10 mm de diamètre est inférieure ou égale à 40 mG (9 ppm).

La durée de l'impulsion est inférieure à 2 µs et le temps mort du récepteur est de 12 µs. Les différents programmes de l'appareil sont les impulsions ou les séquences d'impulsions suivantes : 90^{o}, 180^{o}, 90^{o}-90^{o}, 180^{o}-90^{o}, 90^{o}-180^{o} et Carl-Purcell (C.P.).

La température dans l'entrefer de l'aimant est de 32,5 ± 0,5 ^{o}C; elle a été déterminée à l'aide d'un thermomètre digital HEWLETT PACKARD du type 2802A et de la sonde no 18643A.

---

1) Nous exprimons nos plus vifs remerciements à la maison SANDOZ S.A. Bâle d'avoir mis à notre disposition le spectromètre de résonance magnétique nucléaire à impulsions Minispec p20.

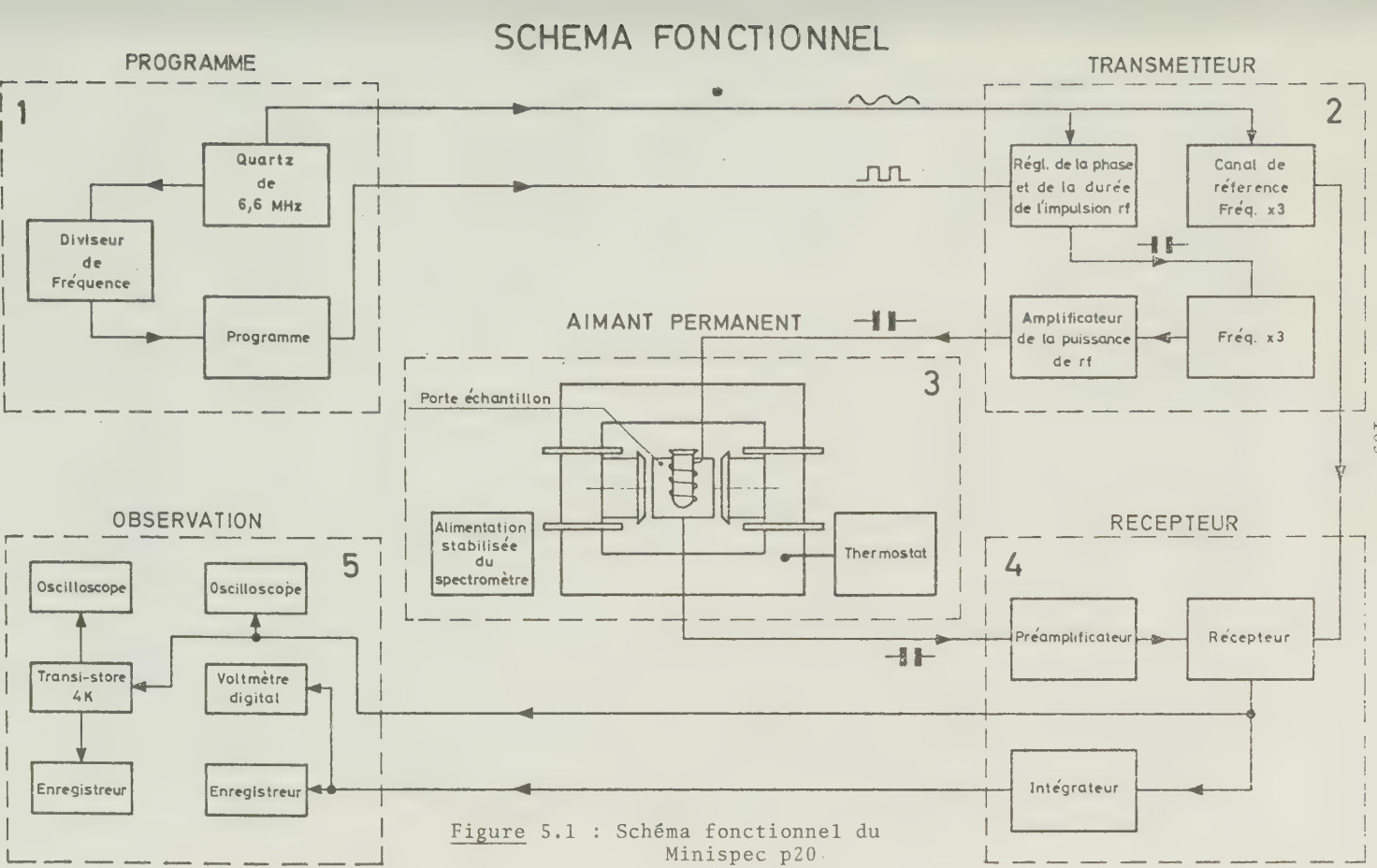


Figure 5.1 : Schéma fonctionnel du Minispec p20

Quand on utilise l'intégrateur, l'amplitude du signal est recueillie d'une manière équivalente soit par un voltmètre digital soit sur un enregistreur SERVOTRACE du type Y/t de SEFRAM si l'expérience est de longue durée.

On recueille le signal dans un enregistreur de phénomènes transitoires le TRANSI-STORE type B-C 104 de BRUKER (résolution verticale : 8 bits, 4096 canaux, fréquence d'échantillonnage 0,1 µs à 20 ms par canal). Le signal est ensuite envoyé soit sur un oscilloscope, soit sur un enregistreur OMNIGRAPHIC du type X/Y de HOUSTON INSTRUMENT.

Description des paramètres instrumentaux du Minispec p20.

Les paramètres instrumentaux peuvent être classés en deux groupes suivant leur fonction :

Le réglage du programme d'impulsions dépend du choix de la méthode d'analyse. Le produit est soumis soit à une impulsion unique, soit à une séquence d'impulsions qui seront répétées avec un intervalle de temps bien déterminé.

Ainsi le Width Adjust[1)] (W.A.) permet de faire varier la durée des impulsions pour qu'elles soient exactement de 90^{o} ou de 180^{o} (relation 2-6). Il a une influence simultanée sur la durée des impulsions dè 90^{o} et 180^{o} : si on varie la première de Δt la seconde varie de $2\Delta t$. La valeur de W.A. varie d'une substance à l'autre. Pour un produit donné on l'ajuste à sa valeur optimale et puis on ne la modifie plus au cours d'une série d'expérience.

Une séquence d'impulsions est composée de deux impulsions; le Delay-Pulse-Spacing (P.S.) détermine l'intervalle de temps qui les sépare tandis que le Repetition Rate (R.R.) définit le

---

1) Une liste des abréviations utilisées pour le réglage du Minispec est donnée en annexe (cf. 8.1).

temps qui sépare soit deux impulsions uniques, soit deux séquences d'impulsions. Le R.R. est toujours supérieur à P.S. et son choix dépend de la valeur du temps de relaxation transversale T_2 de l'échantillon. Plus le temps de relaxation T_2 est grand, plus il faut augmenter l'intervalle de temps entre deux impulsions afin de permettre aux spins de se relaxer complètement.

La détection et l'amplification du signal ainsi que le choix du point de mesure sur le signal dépendent de plusieurs paramètres :

Le réglage Sensitivity (Sensit.) ajuste l'amplification. La détection peut être effectuée selon deux modes, soit simplement par un détecteur de phase, Phase Sensitive Detector (P.S.D.), soit en mode Diode; dans ce dernier cas on observe le signal redressé.

Le Bandwidth (B.W.) permet le choix de la largeur de la bande du signal et détermine la grandeur du bruit de fond. Elle peut prendre trois valeurs : Maximum (Max.), Medium (Med.) et Minimum (Min.). En position Max., c'est-à-dire avec une bande large, le bruit de fond est important. En position Min. le bruit de fond est très faible, mais il y a une déformation du signal surtout quand T_2 est petit (substance solide).

L'intensité du signal, après une impulsion ou une séquence d'impulsions, peut être mesurée à l'aide d'un intégrateur. Le Gate-Time (G.T.) détermine le temps d'ouverture de la fenêtre de celui-ci. Le G.T. possède deux valeurs : fast (1,1 µs) et slow (12 µs). Le Time-Constant (T.C.) est la constante de temps avec laquelle l'intégrateur mesure l'intensité du signal pendant l'ouverture de la fenêtre. Il peut prendre les valeurs suivantes : 20 µs, 1 ms, 10 ms et 100 ms. Le moment de l'ouverture de la fenêtre de mesure (Gate) de l'intégrateur n'est pas fixe; le Display Mode (D.M.) permet

le choix, sur le signal, de l'endroit où nous désirons commencer l'intégration.

Choix des paramètres instrumentaux du Minispec p20.

Nous avons procédé à une série d'essais en vue d'optimaliser certains paramètres instrumentaux. Les buts à atteindre étant un rapport signal / bruit de fond maximum, une stabilité de la réponse de l'appareil à long terme et un temps de réponse rapide de l'intégrateur.

A) Si on place un échantillon dans le spectromètre et que l'on règle le champ magnétique H_o à la résonance, on constate que plusieurs facteurs contribuent à ce qu'on s'écarte de la condition de résonance. Ces facteurs sont : la dérive de H_o en fonction du temps, la modification de H_o en fonction de la température de l'échantillon et la susceptibilité magnétique très différente des échantillons.

Nous avons voulu comparer l'influence d'un champ magnétique déréglé sur les résultats de mesures effectuées en détection P.S.D. et diode. La connaissance de cette influence est essentielle pour déterminer la fréquence d'intervention pour le réglage du champ magnétique lors d'un dosage en continu de HNO_3 ou lors de la mesure de la teneur en eau d'un grand nombre d'échantillon du même solide.
Les résultats du tableau (5.1) montrent qu'en position diode un déréglage du champ magnétique est sans influence sur la valeur et la précision du signal. Toutes nos mesures seront faites en détection diode; la détection P.S.D. servira au réglage du champ magnétique et pour la détermination de la teneur en eau dans quelques substances solides (les colorants).

B) Une série d'expériences nous a incités à choisir la valeur Max. du Bandwidth pour le dosage des solides afin d'éviter une déformation du signal. Dans le cas des liquides nous avons utilisé les valeurs Max. ou Med., le bruit de fond étant inférieur pour cette dernière valeur.

Tableau 5.1 : Intensité I et incertitude de mesure $\Delta I/I$ après une impulsion de 90° pour $HClO_4$ 20%.

	H_o à la résonance		H_o en dehors de résonance	
	I	$\Delta I/I$	I	$\Delta I/I$
Détection diode	940	0,2%	940	0,2%
Détection P.S.D.	770	1,2%	690	1,3%

Conditions de mesure

W.A.= 7,0 R.R.= 10s Sensit.= 4,3

C) Lorsqu'on cherche à mesurer la concentration totale des spins dans une solution on désire avoir un temps de réponse rapide de l'intégrateur. Dans ce but nous avons étudié l'influence du Time-Constant (20 µs, 1 ms) et du Gate-Time (fast, slow). La figure (5.2) et le tableau (5.2) montrent qu'on obtient un temps de réponse rapide avec une petite constante de temps de l'intégrateur (T.C.= 20 µs) ainsi qu'une grande ouverture de fenêtre de ce dernier (G.T.= slow). Dans ces conditions la valeur du signal à l'équilibre est atteinte après trois impulsions au maximum et le bruit de fond est faible ($\Delta I/I$ = 0,2%).

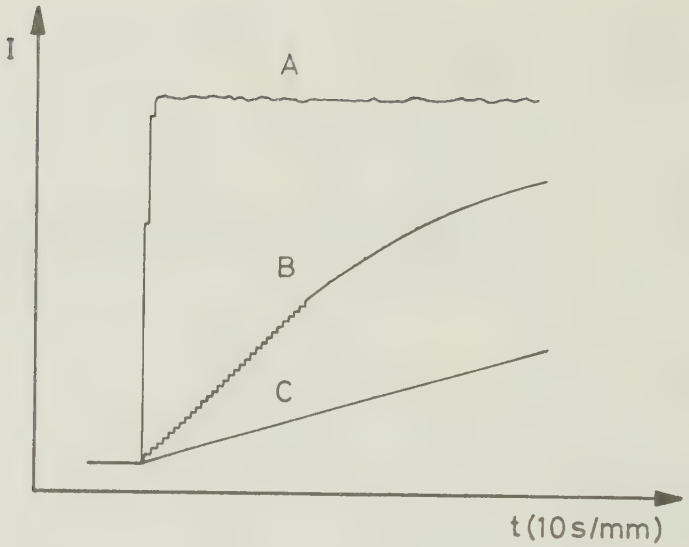


Figure 5.2 : Intensité I du signal provenant de l'intégrateur lors d'une série d'impulsion de 90°, pour trois réglages de T.C. et du G.T., sur un échantillon de $HClO_4$ 20% (B.W.= Med. et R.R.= 10s).

A : T.C.= 20 µs G.T.= slow
B : T.C.= 20 µs G.T.= fast
C : T.C.= 1 ms G.T.= slow

5.2 Origine et préparation des produits.

5.2.1 Acides concentrés.

L'acide perchlorique 60% et l'acide nitrique fumant 100% sont de qualité "pour analyse" MERCK.

Tableau 5.2 : Influence des paramètres Time-Constant et Gate-Time sur le temps nécessaire pour mesurer l'intensité I du signal provenant de l'intégrateur lors d'une série d'impulsions de 90° sur un échantillon de $HClO_4$ 20% (B.W.=Med. et R.R.=10s).

	T.C. = 20 µs		T.C. = 1 ms	
	G.T.= fast	G.T.= slow	G.T.= fast	G.T.= Slow
Nombre d'impulsions nécessaire pour atteindre, depuis zéro, la valeur du signal à l'équilibre	19 ± 2	2 à 3	> 250	160 ± 10
Nombre d'impulsions nécessaire pour descendre de la valeur du signal à l'équilibre, à zéro	8 ± 2	1 à 2	> 250	105 ± 5
I à l'équilibre	980	940	940	940
ΔI/I	0,4%	0,2%	0,2%	0,1%

5.2.2 Résines échangeuses d'ions.

Les résines sulfoniques Dowex 50W chargées en H^+ sont activées dans une colonne par une solution de HCl 6N puis lavées abondamment avec de l'eau désinonisée.

Les résines chargées de potassium, de métaux de transition ou de terres rares sont préparées par traitement dans une colonne avec une solution 2M en cation correspondant.

5.2.3 Pigments et produits intermédiaires de synthèse.

Ces produits de qualité courante et pouvant contenir des impuretés ont été mis à notre disposition par la maison SANDOZ. A cause de leur teneur en eau élevée, ils se présentent sous la forme d'une pâte ou de granules de dimensions variables. Avant l'usage nous les avons légèrement séchés à l'étuve ou à l'air, puis tamisés pour obtenir une poudre homogène.

5.3 Préparation des échantillons solides de différentes teneurs en eau.

La teneur en eau du produit de départ (cf. 5.2) est préalablement déterminée par la méthode du résidu sec ou de Karl-Fischer. Ensuite, des échantillons de teneur en eau désirée sont préparés soit par adjonction d'eau, soit par séchage partiel à l'étuve.

Les échantillons de différentes teneurs en eau sont conservés dans des flacons étanches.

5.4 Méthode de référence pour la détermination de la teneur en eau des échantillons solides.

La teneur en eau des produits pouvant être séchés à l'étuve sans décomposition a été déterminée par la méthode du résidu sec. Les résines chargées en ions métalliques sont séchées pendant 48 heures à 120 ± 2 ^{o}C [58.2] [69.1], tandis que celles chargées en H^{+} sont séchées pendant 24 heures à 110 ± 2 ^{o}C. Chaque résultat est la moyenne d'au moins trois prises.

Pour les produits sensibles à la chaleur nous avons effectué un dosage selon Karl-Fischer avec le titrimètre automatique type E452 de METROHM. Le dosage est effectué par la méthode directe avec du réactif stabilisé FLUKA dans du méthanol absolu

de titre 99,5% FLUKA. La teneur en eau du méthanol est contrôlée avant chaque série de dosage.

Le titre du réactif est déterminé à l'aide du tartrate de sodium de qualité "pour analyse" MERCK. Sa teneur en eau (15,66%) est contrôlée tous les 20 jours par séchage à 170 ^{o}C pendant environ 2 heures [59.2].

Le délai de réponse de l'arrêt automatique du titrimètre est réglé sur 20 secondes pour les produits solubles dans le méthanol et sur 1 minute pour les produits insolubles ou peu solubles.

Les résultats sont la moyenne de 5 déterminations; la durée d'un titrage variant de 3 à 15 minutes suivant l'échantillon.

5.5 Détermination de la capacité des résines échangeuses d'ions.

Une quantité connue (entre 5 et 6 g) de résine chargée (K^+) dont on veut déterminer la capacité est placée dans une colonne et on procède aux opérations suivantes :

- Déplacement de K^+ par une solution de HCl 2N.
- Lavage avec de l'eau désionisée.
- Déplacement de H^+ par une solution de KCl 2M.
- Lavage avec de l'eau désionisée.

Le dernier éluat ainsi que les eaux de lavage sont recueillis dans un jaugé approprié. Des prises de cette solution sont titrées par du NaOH 0,1N en milieu acide. Les résultats sont reportés dans le tableau (5.3).

Tableau 5.3 : Capacité c^K (éq./g de résine sèche) et densité de proton D_S^K (g de H/g de résine sèche) pour différents types de résines $(R\text{-}SO_3)K$.

Type de résine	Nombre de mesh	$c^K.10^3$ ± 0,02	D_S^K a) ± 0,0001
X1	50/100	4,35	0,0333
X2	50/100	4,41	0,0326
X4	50/100	4,21	0,0348
X12	50/100	4,19	0,0349
X8	20/50	4,21	0,0347
X8	50/100	4,27	0,0341
X8	100/200	4,21	0,0347
X8	200/400	4,15	0,0353

a) Pour le calcul (cf. 8.3.1).

5.6 Calcul d'erreur pour le dosage de l'eau dans les solides par la méthode de 90°.

L'incertitude sur D_L est négligeable, quant à celle sur D_S elle peut être négligée car la valeur de la densité de proton est une constante pour un même lot de résine.

L'incertitude sur s' et ℓ est estimée à ±0,10 cm tandis que pour f nous avons calculé σ, l'écart type, pour chaque série de mesure selon l'équation (5-1). Enfin, sachant que le pourcentage en eau, P_L, est une fonction de f, s' et ℓ l'incertitude ΔP_L est calculée en différenciant l'équation (4-1) avec

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \qquad (5\text{-}1)$$

ΔP_L, Δf, $\Delta s'$ et $\Delta \ell$ respectivement l'erreur absolue sur la

$$[\Delta P_L]^2 = \left[\frac{\delta P_L (f, s', \ell)}{\delta f} \right]^2 \Delta f^2 + \left[\frac{\delta P_L (f, s', \ell)}{\delta s'} \right]^2 \Delta s'^2$$

$$+ \left[\frac{\delta P_L (f, s', \ell)}{\delta \ell} \right]^2 \Delta \ell^2 \qquad (5\text{-}2)$$

teneur en eau, sur f, sur s' et sur ℓ.

6 RESUME

Dans la première partie du mémoire nous présentons brièvement les fondements de la théorie de la résonance magnétique à impulsions basse résolution. L'accent est porté sur la méthode de 90^{o} et celle de l'écho de spins qui ont été utilisées pour le dosage de l'eau dans un système monophasé et des systèmes biphasés.

Dans la deuxième partie nous décrirons les essais qui nous ont conduits à une nouvelle méthode de dosage de l'acide nitrique dans le domaine de concentration de 95 à 100%. L'influence de la vitesse d'écoulement, de l'intervalle entre les impulsions de 90^{o} ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure sur la précision des mesures ont été examinées. Le système retenu comprend une vanne à boisseau qui permet un échantillonnage de l'acide nitrique toutes les 10 secondes. Les avantages principaux de la méthode sont un temps de réponse de l'ordre de 30s, une grande stabilité à long terme et une précision de l'ordre de ± 0,2% sur la teneur en acide.

La dernière partie est consacrée au dosage de l'eau dans des solides. La méthode de 90^{o} est comparée à celle de l'écho de spins. Bien que les deux méthodes soient différentes dans leur

principe et leur technique de mesure, elles restent, cependant, fondamentalement identiques car elles se basent sur la différence du temps de relaxation spin-spin, T_2, des protons dans la phase solide et dans la phase liquide. Bien que nous ayons montré qu'elles sont également précises, nous avons, néanmoins opté dans la suite de nos expériences pour la méthode de 90^{o}. Les résines échangeuses d'ions ont été utilisées comme substance modèle ce qui nous a permis, dans un premier temps, d'étudier l'influence de plusieurs paramètres physiques et chimiques de l'échantillon sur le facteur de correction f. Pour les résines, la méthode permet le dosage d'échantillons ayant une teneur en eau allant de 5 à 70%. Finalement, la méthode de 90^{o} a été appliquée avec succès au dosage de l'eau dans des pigments et des produits intermédiaires de synthèse des colorants. Cette méthode est aussi précise que celle du résidu sec, meilleure que celle de Karl-Fischer; elle a en outre l'avantage d'être beaucoup plus simple à l'échantillonnage et plus rapide que les méthodes classiques.

7 BIBLIOGRAPHIE

[58.2] Dowes, Ion Exchange, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 1958.

[59.2] C. Duval, Anal. Chim. Acta 20, 264 (1959).

[61.1] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London and New York, 1961.

[62.1] D.W. Mc Call et E.W. Anderson, J. Polymer Sci. 59, 301 (1972).

[63.1] D.W. Mc Call et D.C. Douglass, Polymer, 4, 433 (1963).

[63.3] Z. Luz et S. Meiboom, J. Chem. Phys. 39, 366 (1963).

[65.1] A. Wexler, Editor in Chief, Humidity and Moisture Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 4, Rheinhold, New York; Chapman & Hall, London 1965.

[65.2] F.W. Küster et K. Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln, Ed. de Gruyter, Berlin, 1965, p. 124.

[69.1] H.D. Sharma et N. Subramanian, Anal. Chem. 41, 2063 (1969).

[70.1] P.J. Geary, Measurement of Moisture in solids, SIRA Institute, Chislehurst, Kent, 1970.

[70.2] J. Chmielewski et A. Waldemar, Tluszcze Srodki Piorace, Kosmet. 14(5), 209 (1970).

[70.3] L.G. Davydov et V.I. Stepanov, Tr. Sib. Tekhnol. Inst. 43, 116 (1970).

[71.1] T.C. Farrar et E.D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York, 1971.

[71.2] R. Damadian, Science 171, 1151 (1971).

[71.3] Instruction Manual for Minispec p20, Bruker-Physik AG, 7501 Karlsruhe-Forchheim, Allemagne.

[71.4] Technical Bulletins, The Praxis Corporation 5420 Jackwood, San Antonio 78238, U.S.A.

[71.5] Appareil de mesure "Ratiometer" de Praxis Corporation, 5420 Jackwood, San Antonio 78238, U.S.A.

[73.1] K. Van Putte et J. Van den Enden, Journal of Physics E 6, 910 (1973).

[73.2] Communication personnelle : Dr. J.G. Mc Carten, Bruker-Physik AG, Karlsruhe, Allemagne.

[73.3] Appareil de mesure "Analog Computation Unit B-AC5" de Bruker-Physik AG, Karlsruhe, Allemagne.

[73.4] K. Schmidt et. al., Zeitschrift für Krebsforschung X1, 209 (1973).

8 ANNEXE

8.1 Liste des abréviations utilisées pour le réglage du Minispec p20.

W.A. = Width Adjust
P.S. = Delay Pulse Spacing
R.R. = Repetition Rate
B.W. = Bandwidth
G.T. = Gate Time
D.M. = Display Mode
T.C. = Time Constant
C.P. = Carr-Purcell
P.S.D. = Phase Sensitive Detector
Diode = diode
Sensit. = Sensitivity
Max. = Maximum
Med. = Medium
Min. = Minimum

8.2 Définitions et équations utilisées pour la détermination de la teneur en eau dans les solides.

Définitions.

ℓ = hauteur du signal proportionnelle au nombre de ^1H de la phase liquide.

s = hauteur du signal proportionnelle au nombre de ^1H de la phase solide.

h = $(\ell + s)$ = hauteur du signal proportionnelle au nombre total de ^1H du mélange.

s' = hauteur du signal proportionnelle au nombre de ^1H de la phase solide, après le temps mort.

L = $\frac{\ell}{\ell+fs'}$ = fraction atomique de ^1H dans la phase liquide.

S = $\frac{fs'}{\ell+fs'}$ = fraction atomique de ^1H dans la phase solide.

f = s/s' = facteur de correction dû au temps mort.

D_L = densité de proton de la phase liquide (g ^1H de la phase liquide/g de la phase liquide).

D_S = densité de proton de la phase solide (g ^1H de la phase solide/g de la phase solide).

P_L = pour cent poids de la phase liquide (g de la phase liquide/100 g de substance).

P_S = pour cent poids de la phase solide (g de la phase solide/100 g de substance).

Equations.

La fraction atomique de ^1H dans la phase liquide L, peut être

obtenue expérimentalement par RMN à impulsion si l'on connaît le facteur de correction f, dû au temps mort (relation 8-1). D'autre part L est directement lié au pourcentage de chacune des phases ainsi qu'à leur densité de proton (relation 8-2).

$$L = \frac{\ell}{\ell + fs'} \qquad (8\text{-}1) \qquad\qquad L = \frac{P_L \cdot D_L}{P_L \cdot D_L + P_S \cdot D_S} \qquad (8\text{-}2)$$

La combinaison des relations (8-1) et (8-2) peut être résolue, soit par rapport au facteur de correction f (relation 8-3), soit par rapport au pourcent poids de la phase liquide P_L (relation 8-4) qui dans nos analyses est identique au pourcentage d'eau.

$$f = \frac{(100 - P_L)}{P_L} \cdot \frac{D_S}{D_L} \cdot \frac{\ell}{s'} \qquad (8\text{-}3)$$

$$P_L = \frac{1}{1 + f \cdot s'/\ell \cdot D_L/D_S} \cdot 100\% \qquad (8\text{-}4)$$

Remarques.

Les définitions et les équations ci-dessus ont été établies dans l'idée de les utiliser pour des échantillons dont la phase solide est insoluble dans la phase liquide. Quelques hypothèses et définitions supplémentaires sont nécessaires pour qu'on puisse les appliquer aux échantillons dans lesquels, la phase solide est partiellement soluble dans la phase liquide et ceux pour lesquels la phase solide est une substance ionique dont l'un de ses ions peut passer dans la phase liquide.

a) Produits partiellement solubles dans la phase liquide.

Dans ce cas nous devons tenir compte, pour calculer D_L, non seulement de la densité de proton du solvant D_L' mais également des protons qui proviennent du fait de la solubilité S (g de substance/g de solution) du solide. Comme cette solubilité est une constante, la valeur de D_L la sera aussi pour une température donnée. Les équations (8-1) à (8-4) restent valables à condition de remplacer D_L par l'expression (8-5).

$$D_L = (1 - S) \cdot D_L' + S \cdot D_S \qquad (8\text{-}5)$$

b) Résines sulfoniques $(R\text{-}SO_3)_n^- M^{n+}$.

Lors du calcul du pourcentage et de la densité des phases nous avons admis que le cation ou le proton ionisable de la résine faisait partie de la phase solide. Cette manière de voir a pour avantage d'autoriser l'utilisation des équations (8-1) à (8-4) telles quelles avec P_L identique au pourcentage d'eau. La seule exception quant à l'utilisation de ces dernières équations est le cas des résines sulfoniques chargées (H^+).

Pour les résines chargées (H^+), il faut inclure dans la fraction atomique des protons de la phase liquide L (équation 8-2), la quantité de protons a, provenant de l'ionisation de la résine (relation 8-6). La capacité de la résine sous sa

$$a = P_S \cdot c^H \cdot (H) \qquad (8\text{-}6)$$

$$\frac{\text{g de H ionisable}}{\text{100g de résine}} = \frac{\text{g de résine sèche}}{\text{100g de résine}} \; \frac{\text{éq. H ionisable}}{\text{g de résine sèche}} \; \frac{\text{g de H}}{\text{éq. H}}$$

forme acide, c^H, n'a pas été déterminée expérimentalement mais elle peut facilement être calculée à partir de la capacité c^K de la même résine sous forme potassique qui a été mesurée (cf. 5.5). Ce calcul ainsi que la combinaison des équations (8-2) et (8-6) nous conduisent à l'équation (8-7) valable pour une résine sulfonique sous forme acide. D'autre part en combinant

$$L = \frac{P_L.D_L + P_S \cdot \dfrac{c^K}{1 - [(K) - (H)]\cdot c^K} \cdot (H)}{P_L.D_L + P_S.D_S} \qquad (8\text{-}7)$$

les relations (8-7) et (8-1) on obtient les nouvelles équations (8-8) et (8-9).

$$f = \frac{(100 - P_L)\ (D_S - A)}{[\ P_L(D_L - A) + 100A\ ]} \cdot \frac{\ell}{s'} \qquad (8\text{-}8)$$

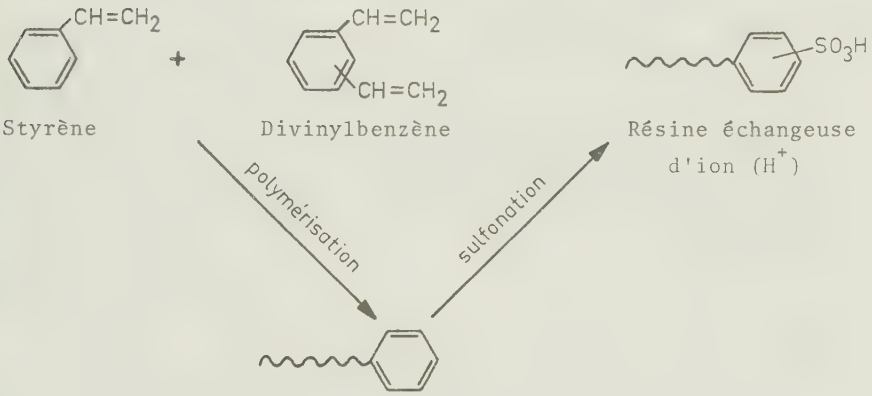
$$P_L = \frac{1}{1 + f.\frac{s'}{\ell} \cdot \dfrac{D_L}{D_S - A(1 + f.s'/\ell)}} \cdot 100\% \qquad (8\text{-}9)$$

Pour simplifier l'écriture nous avons :

$$A = \frac{c^K}{1 - [(K) - (H)]\cdot c^K} \cdot (H)$$

8.3 Calcul de la densité de proton, D_S, pour les résines échangeuses d'ions.

La résine échangeuse d'ions est préparée par DOWEX selon le schéma suivant :



8.3.1 Calcul de D_S^K pour la résine $(R\text{-}SO_3)K$.

Prenons comme exemple la résine échangeuse d'ions 50W-X8, 50/100 mesh (K^+). L'indication X8 signifie que la résine est un copolymérisat de 8% de divinylbenzène et de 92% de styrène. Nous avons déterminé expérimentalement que cette résine a une capacité d'échange, c^K, de $4{,}27.10^{-3}$ éq./g de résine sèche sous forme potassique (cf. 5.5).

a) A 1 g de résine sèche correspond un poids de polystyrène égal à $[1{,}0000 - (SO_3K).c^K]$ g, plus le poids des atomes

d'hydrogène substitués par sulfonation :
$1 - [(SO_3K) - (H)] \cdot c^K = 0,4955$ g de polystyrène/g de résine sèche.

b) Chaque molécule de styrène contribue pour 8 atomes d'hydrogène et chaque molécule de divinylbenzène pour 10 atomes d'hydrogène à la densité de proton de la résine; il faut également soustraire les protons éliminés par sulfonation :

$$+ 0,4955 \cdot \frac{92}{100} \cdot \frac{8(H)}{(\text{styrène})} = + 0,0353$$

$$+ 0,4955 \cdot \frac{8}{100} \cdot \frac{10(H)}{(\text{divinylbenzène})} = + 0,0031$$

$$- c^K \cdot (H) = - 0,0043$$

D_S^K (g de H/g de résine sèche sous forme K^+) = 0,0341

8.3.2 Calcul de D_S^M pour une résine $(R\text{-}SO_3)_n^- M^{n+}$ à partir de la capacité c^K de la même résine sous forme potassique.

Prenons comme exemple la résine échangeuse d'ions chargée M^{n+} où M est un cation de nombre d'oxydation égal à n. Admettons que l'on ait déterminé la capacité d'échange c^K (éq./g de résine sèche K^+) de cette résine sous sa forme potassique. Alors à 1 g de résine chargée (K^+) correspond $1 - [(K) - \frac{(M)}{n}] \cdot c^K$ g de résine sous forme $(R\text{-}SO_3)_n^- M^{n+}$. La densité de proton de la résine sous forme M^{n+} vaut donc :

$$D_S^M = \frac{D_S^K}{1 - [(K) - (M)/n].c^K}$$ g de H/g de résine sèche sous forme M^{n+}.

8.3.3 Calcul de D_S^H pour une résine $(R\text{-}SO_3)H$ à partir de la capacité c^K de la même résine sous forme potassique.

Le calcul de D_S^H s'effectue selon le même schéma que pour la détermination de D_S^K (cf. 8.3.1), avec deux modifications. D'une part, dans la dernière opération il ne faut pas soustraire les protons éliminés par la sulfonation puisqu'ils sont remplacés par des H ionisables. D'autre part, il faut apporter une correction à la masse de la résine en raison de la substitution d'un atome de potassium par celui d'hydrogène (cf. 8.3.2). On obtient alors la relation :

$$D_S^H = \frac{D_S^K + c^K(H)}{1 - [(K) - (H)].c^K}$$ g de H/g de résine sèche sous forme H^+.

Bönecke-Druck 3392-Clausthal-Z. 29